Beiträge zur Kenntnis des Nickelsulfids.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

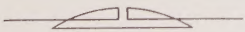
Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Hans Geßner
aus Elberfeld.

Marburg 1913.



Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg angenommen am 3. Juli 1913.

Referent: Professor Dr. A. Thiel.

1913.
Wuppertaler Aktien-Druckerei, Elberfeld.

Meinen lieben Eltern in
Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsübersicht:

I. Einleitung . . . . . 7 - 10
II. Versuche an freier Luft . . . . . 10—21
a) Die Einwirkung von Säure auf frisch gefälltes Sulfid 10
b) Analysen frisch gefällter Niederschläge 15
c) Versuche über die Umwandlung von leichtlöslichem Sulfid in schwerlösliches 18
III. Versuche unter Luftabschluß . . . . . 21—57
a) Apparatur und Versuchsanordnung 22
b) Analyse des in kalter und in heißer 2n-Salzsäure löslichen Anteils im Nickelsulfid 25
c) Versuche zur Bestimmung des löslichen und des unlöslichen Anteils auf verschiedene Weise gefällter und behandelter Präparate 30
d) Drei Nickelsulfidmodifikationen 37
e) Analyse des β- und γ-Nickelsulfids 40
f) Ist das α-Ni S ein Hydrat? 42
α) Direkte Methode 42
$\alpha\alpha$) Trocknung mit Aether 43
$\beta\beta$) Versuche über das Verhalten von Chlorcalcium gegen Aether und gegen Petroläther . . 44
$\gamma\gamma$) Trocknung mit Petroläther 47
β) Indirekte Methode 48
$\alpha\alpha$) Versuch mit Natriumthiosulfat 48
$\beta\beta$) Versuch mit Kochsalz 49
g) Versuche über Löslichkeit u. Lösungsgeschwindigkeit 51
IV. Die Umwandlung der Niederschläge 57 66
a) Nachweis der Umwandlung 57
α) Umwandlung von β-Ni S in γ-Ni S 57
β) Umwandlung von α-Ni S in β-Ni S (bzw. β-Ni S und γ-Ni S) 59
b) Theorie der Löslichkeitsabnahme von frisch gefälltem Nickelsulfid bei Gegenwart von Luft . . . 61
V. Theoretisches . . . . . 66—74
a) Über die Fällbarkeit der drei Nickelsulfide 66
b) Erreichung des Gleichgewichtszustandes bei der Auflösung und Fällung von β- und γ-Sulfid. Fällungsverzögerung 69
VI. Zusammenfassung der Hauptergebnisse . . . . . 74—75

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556030_0097

I. Einleitung.

Es gibt wohl kein neueres Buch über analytische Chemie, in dem nicht auf einen Widerspruch in dem Verhalten des Nickelsulfids und Kobaltsulfids gegenüber Säuren aufmerksam gemacht wird. Die Beobachtung der zugrunde liegenden Tatsache ist schon früh gemacht worden. Bereits im Jahre 1851 findet sich in der Literatur[1]) ein darauf bezüglicher Vermerk. Es heißt dort:

„Das gefällte Schwefelnickel löst sich, einmal gebildet, kaum in Essigsäure oder verdünnter Salzsäure, leichter in Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, obgleich eine sehr geringe Menge von freier Salzsäure oder Schwefelsäure, und selbst freie Essigsäure, seine Entstehung aus Nickeloxydulsalzen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff verhindert."

Eine Erklärung dieser Tatsache versucht W. Ostwald[2]), indem er eine der folgenden beiden Annahmen gelten läßt:

1. Die Sulfide vom Nickel und Kobalt fallen ursprünglich in einer leichtlöslichen, wenig stabilen Form aus, die sich aber alsbald nach der Fällung in die schwerer lösliche, stabilere Modifikation umwandelt.

2. Die beiden Sulfide existieren nur in der schwerlöslichen Form; in den sauren Lösungen liegen Uebersättigungserscheinungen vor, etwa kolloide Lösungen.

Die letzte Vermutung hält er selbst für wenig wahrscheinlich, da die Sulfide ohne Schwierigkeit aus essigsaurer Lösung ausfallen, während er die erstere durch die Versuche von Villiers[3]) gestützt glaubt. Villiers hält denjenigen Stoff für die primäre Form, der sich in Alkalisulfid mit brauner Farbe kolloid löst. Die Umwandlung erfolgt nach seiner Ansicht sehr schnell, was ja auch Ostwald betont.

Die Arbeiten von Baubigny[4]), dem es gelungen ist, auch aus relativ stark salz- und schwefelsaurer Lö-

[1]) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, 1851, Band V, S. 566.

[2]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie (5. Auflage), S. 159.

[3]) Compt. rend. **119**, 1263 (1894).

[4]) Compt. rend. **95**, 34 (1882).

sung Nickelsulfid zu fällen, scheinen andererseits wieder für die zweite Annahme zu sprechen.

Eine andere Auffassung wird von J. Livingston R. Morgan und A. H. Gotthelf[5]) gegeben. Sie soll aber hier keine Besprechung finden, da sie keine Lösung des Widerspruchs bedeutet.

Dagegen ist von Herz[6]) zum erstenmal eine sehr triftige Begründung für die erstere Annahme erbracht worden. Herz hat gezeigt, daß frisch durch Ammoniumsulfid gefälltes, durch Dekantieren gereinigtes Nickelsulfid sich in verdünnter Salzsäure ([H'] = 0,5 n) unter Schwefelwasserstoffentwicklung löst. Bei seinen Arbeiten hat sich Herz bemüht, den Sauerstoff der Luft möglichst auszuschließen. Andererseits gibt er an, daß sich durch Absaugen getrocknetes, ebenso gefälltes Sulfid nach mehrtägigem Stehen an der Luft auch wohl in der gleichen Salzsäure löst, aber nicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Er nimmt an, daß hier beim Stehen eine Oxydation des Sulfids zu Sulfat vorausgegangen ist, zumal da er SO_4'' in der Flüssigkeit hat nachweisen können. Schon oberflächlich könne man die stattgehabte Oxydation an der grünen Schicht von Nickelsulfat, mit der sich das Sulfid überzogen habe, erkennen. Jedenfalls geht aus den Herz'schen Versuchen hervor, daß die von Ostwald an erster Stelle diskutierte Ansicht, es existierten tatsächlich verschieden-lösliche Ni S-Formen, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Die Tatsache der Leichtoxydierbarkeit des Nickelsulfids erwähnt bereits Clermont[7]). Derselbe hat sogar die Endprodukte der Oxydation analysiert und gefunden, daß dabei hauptsächlich $Ni\,SO_4 . 6\,Ni\,O$ entsteht. Es muß also auch die von Herz beschriebene grüne Schicht als basisches Sulfat angesprochen werden.

Einen Anhalt für die Beziehungen zwischen dem nach Herz zu vermutenden leichter löslichen und dem schwerer löslichen Nickelsulfid haben Thiel und Ohl[8]) zu gewinnen versucht, indem sie die Dynamik der Ausscheidung des Niederschlages aus wässerigen Lösungen studierten. Es zeigte sich, daß sich beliebige

[5]) J. Am. Chem. Soc. **21**, 494 (1899); Ch. C. **1899**, II, 334.
[6]) Z. f. anorg. Chem. **27**, 390 (1901); **28**, 342 (1901).
[7]) Compt. rend. **117**, 229 (1893).
[8]) Z. f. anorg. Chem. **61**, 397 (1909).

Lösungen, saure wie neutrale oder stark ammoniakalische, insofern gleichartig verhalten, als die Abscheidung (vielfach in kolloider Form) sich umso mehr verspätet, je geringer die Konzentrationen von Ni" und S" in der Lösung sind. Aus dem gesetzmäßigen Zusammenhange zwischen Verspätung und Armut der Lösung an den beiden Ionenarten schlossen sie, daß, falls das Löslichkeitsprodukt des leichtlöslichen Ni S nicht erreicht wird, alsdann die Bildung des schwerer löslichen, das auch die kolloiden Lösungen bilden soll, einsetzt und zwar in Gestalt einer Zeitreaktion. Diese besteht nach Thiel und Ohl entweder in einer Polymerisation echt gelösten ungespaltenen Sulfids, oder in der Bildung des Polymeren direkt aus den Ionen.

Spätere Versuche von Thiel[9]) an Nickelsulfid und Kobaltsulfid ließen sich ebenfalls im Sinne dieser Erklärung deuten.

Auch hier wird also die Auffassung benutzt, daß ein leichter lösliches Sulfid existiert, das bei Ueberschreitung seines Löslichkeitsproduktes ebenfalls oder sogar vorwiegend ausfallen wird, während anderenfalls das schwerer lösliche Polymere, aber wegen der Langsamkeit seiner Bildungsreaktion in gesetzmäßiger Weise verspätet, sich ausscheidet.

Glixelli[10]) scheint auf Grund seiner Versuche bei dem sich prinzipiell ähnlich verhaltenden Zinksulfid zu der Ansicht zu kommen, daß das aus sauren Lösungen verspätet (Induktionszeit) ausfallende Nickelsulfid im Grunde dieselbe Substanz ist, die aus neutralen Lösungen gewonnen wird. Die Löslichkeitsabnahme dieser Stoffe faßt er als eine Alterungserscheinung auf, deren Wesen in einer Oberflächenverkleinerung zu suchen ist. Dadurch würde sich auch die Verminderung der für frische Niederschläge besonders charakteristischen Adsorption (auch von Wasser) erklären.

Unter allen Umständen bedurfte die Sachlage entschieden noch sehr der Klärung. Die wenigen Versuche von Herz bilden noch keine genügend sichere Grundlage zur Entscheidung einer Angelegenheit von dieser Wichtigkeit.

[9]) Sitzungsberichte der Medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Münster i. W., Sitzung vom 13. Dez. 1910.

[10]) Z. f. anorg. Chem. **55**, 297 (1907).

Es bleiben vielmehr folgende Fragen zu beantworten:

1. Existiert wirklich eine leichter lösliche Modifikation des Nickelsulfids ?
2. Wenn ja, wandelt sie sich in eine schwerer lösliche um, und welches sind die Bedingungen dieses Prozesses?
3. Liefert sie dabei diejenige Form, welche man auch aus saurer Lösung, wenn auch verspätet, erhalten kann?
4. Welches ist der Mechanismus der Umwandlung, in welchem Verhältnis stehen also die verschiedenen Modifikationen zu einander, und inwiefern erklärt sich daraus die Tatsache der gesetzmäßig verspäteten Ausscheidung?

In der vorliegenden Arbeit ist die Beantwortung zunächst der ersten drei Fragen versucht worden. Es sei nunmehr über die Ergebnisse berichtet.

II. Versuche an freier Luft.

a) Die Einwirkung von Säure auf frisch gefälltes Sulfid.

Zunächst wurden im Hinblick auf die von Herz beobachtete Leichtlöslichkeit von frisch gefälltem Nickelsulfid zahlreiche Versuche angestellt, welche die Herz'schen erweitern und vor allem über die Löslichkeit in starken Säuren verschiedener Konzentration Aufschluß geben sollten.

Versuchsanordnung.

In ein trocknes Becherglas wurden 10 ccm Nickelsulfatlösung entsprechend 0,1067 g Nickel gebracht und mit 8 ccm einer Lösung sekundären Natriumsulfids, von der 7 ccm zur Fällung genügten, versetzt. Da das Zugeben der Sulfidlösung schnell geschehen sollte, konnte ich sie nicht direkt aus der Pipette zulaufen lassen. Es wurde deshalb die angegebene Menge Sulfidlösung in ein kurzes, weites Reagensglas einpipettiert, die Lösung ausgegossen und zwar in derselben Weise, wie später bei den Versuchen selbst, und nun abermals 8 ccm hineingegeben, sodaß das Gefäß jetzt 8 ccm auf Ausguß enthielt. Diese Menge wurde nun zur Nickellösung gegossen. Nach einer Einwir-

kungszeit von 25—30 Sekunden, während welcher gut gerührt wurde, wurde eine ebenfalls auf Ausguß hergerichtete bestimmte Menge einer Schwefelsäure bekannten Titers, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, zugefügt und unter häufigem Umrühren 5 Minuten mit dem gefällten Sulfid in Berührung gelassen. Konzentration und Menge der Säure wurden vielfach variiert und derart gewählt, daß nach der Vermischung bzw. am Ende der Reaktionszeit die in den Tabellen angegebenen Säurekonzentrationen resultieren mußten. Diese Endkonzentrationen sowie die bei ihnen gelösten Nickelmengen mußten bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurde das ungelöst gebliebene Sulfid abfiltriert, und zwar mit Hilfe eines in einem trocknen Trichter liegenden Faltenfilters, und das Filtrat in einem ebenfalls trockenen Becherglas aufgefangen. Von diesem Filtrat wurde eine bestimmte Menge herauspipettiert, oft auch zwei Proben zur gegenseitigen Kontrolle, und mit Natronlauge (Methylorange als Indikator) titriert. Sobald von dem Filtrat diese Probe weggenommen worden war, wurde die Pipette und das Fällungsgefäß mit Wasser nachgespült, alles zusammen ebenfalls durch das gleiche Filter gegossen und schnell nachgewaschen. Das gesamte Filtrat enthielt nun die ganze Menge des gelösten Nickels, vermindert um die in der titriertenFiltratmenge enthaltene. Die letztere läßt sich leicht berechnen; denn wenn von a ccm gefällter Mischung (aus dem Volum der Reagensmischung bestimmt, unter Vernachlässigung der durch Mischung und Fällung bewirkten, sicher sehr kleinen Volumänderung) b ccm abpipettiert werden, und die zurückbleibenden a—b ccm m Gramm Nickel (als Metall berechnet) enthielten, so mußten in den b ccm titrierter Lösung $\frac{m \cdot b}{a-b}$ g Nickel sein . Die Gesamtmenge des gelösten Nickels betrug demnach:

$$\left(m + \frac{m \cdot b}{a-b}\right) g \qquad \frac{m \cdot a}{a-b} g .$$

Die Nickelbestimmung wurde in der durch Auskochen vom Schwefelwasserstoff befreiten Lösung nach der bewährten Ammoniak-Methode ausgeführt.

Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 1—3 zusammengestellt.

Versuche bei 0°.

Die Versuche der Tabelle 1 sind bei 0° ausgeführt, weil die Vermutung nahe lag, daß, wenn eine Umwandlung von primär gefälltem leichtlöslichem Sulfid in das schwerer lösliche vor sich gehe, diese Umwandlung bei tiefen Temperaturen vielleicht langsamer verlaufe, sodaß eine größere Menge leichtlösliches Sulfid vor seiner Umwandlung von der zugesetzten Säure gelöst würde. Die Versuchsanordnung war daher die, daß die Flüssigkeiten vor dem Zusammengießen auf 0° abgekühlt wurden. Die Gläser mit den Reaktionsflüssigkeiten standen in Kühlgefäßen, die mit Eisstückchen und Wasser gefüllt waren und ihrerseits mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt wurden. Im übrigen war die Reaktionszeit und Arbeitsweise genau die vorher angegebene.

Nur die Versuche 7 und 8 waren insofern abweichend, als bei 7 zu dem gefällten Sulfid nach der angegebenen Zeit von 25—30 Sekunden zuerst eine berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure und hierauf das dazu erforderliche mit Schwefelwasserstoff gesättigte Wasser zugegeben wurde. Bei 8 wurde umgekehrt zuerst das Schwefelwasserstoffwasser und dann sofort die konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Diese beiden Versuche sollten dazu dienen, festzustellen, ob die Verdünnungswärme bei der Auflösung eine Rolle spiele und ob etwa dadurch die kleinen Schwankungen in den gefundenen Werten hervorgerufen würden. Die Werte aus diesen Versuchen lassen jedoch keinen Einfluß der Versuchsanordnung erkennen, ordnen sich vielmehr sehr gut in die zur besseren Uebersicht gezeichnete Kurve (Figur 1, am Schlusse der Arbeit) ein. Die Figur ist in der Weise hergestellt, daß die Konzentrationen der Säure im Filtrat auf der Abzissenachse und die gelösten Nickelmengen auf der Ordinatenachse aufgetragen wurden. So wurde aus den sämtlichen Versuchen der Tabellen 1—3, nachdem sich im großen und ganzen die Unabhängigkeit des Phänomens von der Temperatur innerhalb des Intervalls von 0°—20° ergeben hatte, eine große Anzahl von Kurvenpunkten erhalten. Durch sie ließ sich eine mittlere Kurve so hindurchlegen, daß die gefundenen Werte teils in sie hineinfallen, teils etwa gleichmäßig zu beiden Seiten liegen.

Die Kurve stellt also dar die Abhängigkeit der

während 5 Minuten langen Rührens gelösten Nickelmenge von der Konzentration der im Augenblick der Filtration über dem Niederschlage stehenden Säure. Die ursprünglich angewandte, mithin bei vollständiger Fällung auch die im Niederschlage vorhandene Nickelsalzmenge entsprach überall 0,1067 g Metall.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Säurekonzentration (H_2SO_4-Normalitäten)	Gelöstes Nickel g
1	0,268	0,0475
2	0,43	0,0592
3	0,57	0,0768
4	1,38	0,0724
5	1,41	0,0716
6	2,28	0,0640
7	[2,64]	0,0731
8	2,66	0,0725

Versuche bei Zimmertemperatur.

Um den Einfluß der Temperatur zu studieren, wurden Versuche bei 20° angestellt (Tabelle 2). Sie wurden im übrigen nach der eingangs erwähnten Anordnung ausgeführt und zeigen keinen wesentlichen Unterschied von den bei 0° gemachten.

Schließlich wurde noch eine dritte Versuchsreihe ausgeführt und zwar ebenfalls bei Zimmertemperatur. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und gleichfalls in der Figur 1 verwertet.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Säurekonzentration (H_2SO_4-Normalitäten)	Gelöstes Nickel g
1	0,11	0,0339
2	0,21	0,0532
3	0,29	0,0470
4	0,30	0,0567
5	0,35	0,0626
6	0,38	0 0545
7	0,65	0,0652
8	1,05	0,0733
9	1,27	0,0681
10	1,41	0,0762
11	1,54	0,0790
12	1,62	0,0754
13	2,42	0,0725

Tabelle 3.

Versuch Nr.	Säurekonzentration (H_2SO_4-Normalitäten)	Gelöstes Nickel g
1	0,03	0,0221
2	0,05	0,0243
3	0,07	0,0271
4	0,11	0,0399
5	0,21	0,0546
6	0,35	0,0624
7	0,55	0,0602
8	0,66	0,0682
9	0,98	0,0668
10	1,05	0,0737
11	1,16	0,0680
12	1,61	0,0651
13	1,94	0,0631
14	2,13	0,0721

Da das Austreiben des Schwefelwasserstoffs vor der Elektrolyse umständlich ist, wurde er bei diesen Versuchen durch Bromwasser zerstört. Auch diese Versuche stimmen mit den übrigen gut überein; ja sie liegen in dem Gebiet bis zur Normalität 0,5 durchweg etwas höher als die bei 0° und zeigen somit, daß zwischen 0° und 20° Temperaturerhöhung keine erhebliche Beschleunigung der Umwandlung — falls eine solche überhaupt statthat[11]) — zu bewirken scheint. Aus der Figur 1 ist ersichtlich, daß die erreichte Uebereinstimmung innerhalb der gleichen Säurekonzentrationen zufriedenstellend ist; die unregelmäßigen Schwankungen hängen von hier noch nicht zu übersehenden Faktoren ab[12]). Aus der Kurve geht ferner hervor, daß eine 0,7 normale Schwefelsäure praktisch ebenso rasch löst wie eine 2 n-Säure; denn die Kurve läuft von diesem Punkte ab im wesentlichen parallel der Abszissenachse. Aus dieser Tatsache wurde geschlossen, daß der erreichte Maximalwert überall den Gehalt der Niederschläge an leichtlöslicher Substanz darstelle, mithin bei Anwendung von mindestens 0,6 n-Säure die Trennung des leichter löslichen vom schwerer

[11]) Partielle Umwandlung würde ja mit der Gesamtmenge auch die Gesamtoberfläche des löslichen Anteils, mithin auch die Lösungsgeschwindigkeit verkleinern.

[12]) Wie sich später zeigte, z. B. von der Art und Weise des Zusammengießens.

löslichen binnen 5 Minuten beendet sei. Dieser Schluß hat sich in der Folge allerdings nicht bestätigt (siehe weiter unten). Dagegen erwies sich die im Hinblick auf die Gestalt der Kurve getroffene Wahl einer 2 n-Säure als Mittel zur Trennung des leichter löslichen Anteils der Niederschläge vom schwerer löslichen als zweckmäßig.

b) Analysen frisch gefällter Niederschläge.

Im Anschluß an diese Versuche wurden Analysen von frisch gefälltem Sulfid durch Oxydation mittels Bromsalzsäure ausgeführt. Es lag nämlich der Verdacht nahe, daß die jedesmal beobachtete Löslichkeit eines Teils der Niederschläge garnicht auf der Anwesenheit eines leichter löslichen Sulfids, sondern auf einem Gehalt an irgend einer anderen, in Säure leicht löslichen Verbindung beruhen könne. Als solche kam in erster Linie Hydroxyd (eventuell auch basisches Salz) in Frage, dessen Entstehung im Hinblick auf die Hydrolyse der benutzten Alkalisulfidlösung immerhin möglich erscheinen mußte. In der Tat ergaben auch die weiter unten mitgeteilten Analysen einen viel zu niedrigen Schwefelgehalt, bestätigten also anscheinend die genannte Vermutung.

Aus diesem Grunde wurden Versuche angestellt, bei denen dem Natriumsulfid noch Natronlauge zugesetzt wurde, und es hatte tatsächlich den Anschein, als ob die Menge löslicher Substanz hier größer sei. Als jedoch ein Parallelversuch mit Sulfid allein unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurde, zeigte er einen gleich hohen löslichen Anteil. Die Versuche finden sich in Tabelle 4. Die Einwirkungszeit betrug in allen Fällen fürs Sulfid 5 Sekunden, für die Säure 15 Minuten. Die Endkonzentration der Säure betrug bei allen Versuchen ca. 0,6 Normalitäten. Die größere Menge löslichen Anteils ist demnach wohl auf die längere Einwirkungszeit der Säure und die kürzere der Mutterlauge zurückzuführen.[13])

[13]) Tabelle 5, 6a und 6b.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Sulfid ccm	Na OH(1n) ccm	gelöstes Nickel (in Prozenten des angewandten)
1	8	10	96%
2	16	10	93%
3	8	—	95%

Es wurde daher die Fehlerquelle in ungenügender Wirkung des Oxydationsmittels gesucht und nun abermals zur Analyse des Nickelsulfids geschritten. Die Oxydation wurde bei einer weiteren Reihe mit Bromlauge, bei einer dritten mit rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) ausgeführt. Der Uebersicht halber sind hier die Analysen mit Bromsalzsäure vorangestellt.

Oxydation mit Bromsalzsäure.

Frisch gefälltes Nickelsulfid wurde bei möglichster Vermeidung von Oxydation gut gewaschen und mit Bromsalzsäure versetzt. Nachdem sich fast der gesamte Niederschlag gelöst hatte, wurde der Rest durch langsames Erhitzen aufgeschlossen. Die erhaltene Lösung wurde eingedampft, mit Salzsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und nach Vorschrift gefällt. Die Analyse zweier verschiedener Substanzen ergab:

1. 75,4% } des für Ni S zu erwarten-
2. 70,3% } den Schwefelgehalts.

Oxydation mit Bromlauge.

Die erste Analyse wurde mit einem frisch gefällten, gut gewaschenen Präparat ausgeführt. Das feuchte Präparat wurde mit Bromlauge versetzt, langsam zum Sieden erhitzt und einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten. Hierauf wurde von dem Nickeloxyd abfiltriert, gewaschen und die Bromlauge dreimal mit Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und hieraus die Schwefelsäure gefällt. Das Nickel wurde elektrolytisch bestimmt.

Die zweite Analyse wurde genau so ausgeführt, aber mit einem mit Alkohol getrockneten Präparat. Das gleiche Präparat wurde auch zu der Analyse 1 der nächstfolgenden Reihe mit Salpetersäure im Bombenrohr benutzt. Gleichzeitig wurde in den Präparaten

der Anteil an löslichem Sulfid bestimmt und neben den Analysenresultaten vermerkt. Die Ergebnisse waren:

	Schwefel		Lösliches Sulfid (Prozente des gesamten)
1.	113,6%	der Theorie	75%
2.	111,6%		56%

Diese Versuche zeigen, daß die partielle Löslichkeit der Niederschläge kaum auf einem Gehalt an Hydroxyd beruhen kann. Denn obwohl der größere Teil der Niederschläge in kalter Säure leichtlöslich war, namentlich bei 1, so wurde doch nicht zu wenig Schwefel, sondern im Gegenteil erheblich zu viel gefunden.

Oxydation mit Salpetersäure.

Die mit Alkohol getrocknete Substanz wurde mit 1—2 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1,4, im Bombenrohr 5—6 Stunden einer Temperatur von 180°—200° ausgesetzt. Nach dem Abrauchen mit Salzsäure wurde die Schwefelsäure gefällt und im Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Bariumchlorids das Nickel elektrolytisch bestimmt.

Die zweite Analyse wurde mit einem nur mit Wasser behandelten, im Exsiccator unter Evakuieren getrockneten Präparat ausgeführt. Das Präparat war etwas oxydiert und wies einen grünlichen Schimmer auf. Ich fand:

	Schwefel		lösliches Sulfid
1.	111,5%	der Theorie	56%
2.	107,8%		61%

Wie die Versuche mit Bromlauge und mit Salpetersäure übereinstimmend dartun, ist der Schwefelgehalt der Präparate tatsächlich zu hoch. Es muß sich also um eine Verunreinigung des Sulfids durch beigemengten freien Schwefel handeln (als Folge der Oxydation an der Luft).

Die Bromsalzsäure oxydiert anscheinend den freien Schwefel nicht mit, oder es entstehen wohl vielmehr Verluste durch flüchtige Bromschwefelverbindungen, denn ein nennenswerter Rückstand war nirgends

verblieben. Durch Bromlauge wie Salpetersäure wird aber offenbar der gesamte Schwefel oxydiert. Immerhin bleibt es vorläufig rätselhaft, woher der zu hohe Schwefelgehalt rührt. Denn wie auch die Luftoxydation verlaufen mag, so kann doch, sollte man annehmen, falls nur das Nickelsulfid angegriffen wird (unter Umwandlung in Sulfat, ein basisches Salz, Hydroxyd oder sonst eine Verbindung) das Verhältnis $\frac{S}{Ni}$ nie über 1 steigen. Spätere Versuche werden die Erklärung dafür bringen.[14]) Selbstverständlich war das angewandte Natriumsulfid polysulfidfrei. Es war aus ca. 17 n-Natronlauge (nach K ü s t e r) durch Verdünnen mit ausgekochtem Wasser bei Vermeidung von Luftzutritt im Schwefelwasserstoffstrom hergestellt worden und wurde dauernd unter Wasserstoff aufbewahrt. Erst einige Wochen nach diesen Versuchen wies es etwas Polysulfidschwefel auf.

c) Versuche über die Umwandlung von leichtlöslichem Sulfid in schwerlösliches.

Versuche, die zur Ermittlung der Bestandteile von auf verschiedene Weise gefällten Präparaten angestellt wurden, ließen durchaus keinen bestimmten Zusammenhang zwischen Fällungsart und Zusammensetzung aus löslichem und unlöslichem Sulfid erkennen. Die Versuche, bei denen nicht nur die Art und Weise des Zusammengießens, sondern auch die angewandten Mengen des Nickelsalzes wie des Natriumsulfids und die Konzentrationen der Lösungen stark wechselten, wurden derart ausgeführt, daß das unter diesen verschiedenen Bedingungen gefällte Sulfid abfiltriert und nach dem Waschen mit 2 n-Schwefelsäure behandelt wurde. Die erhaltenen Werte zeigten derartige Unregelmäßigkeiten, daß die Vermutung einer in vorläufig noch nicht erkennbarer Weise von den äußeren Bedingungen abhängigen Umwandlung nahelag.

Zur Prüfung dieser Annahme wurden zwei Versuchsreihen angestellt, deren Resultate in den Tabellen 5, 6a und 6b zusammengestellt sind. Bei den Versuchen der Tabelle 5 wurde sowohl die Einwirkungszeit der Mutterlauge wie auch die der Säure variiert, während bei denen der Tabellen 6a und 6b nur die

[14]) Seite 61 und folg.

der Mutterlauge verschieden gewählt wurde.

Die erste Versuchsreihe (Tabelle 5) wurde derart ausgeführt, daß 10 ccm Nickelsulfatlösung mit 8 ccm einer Lösung von primärem Natriumsulfid, die noch mit H_2S gesättigt war, schnell versetzt, und dann nach der bei den einzelnen Versuchen vermerkten Zeit mit Schwefelwasserstoff gesättigte 2 n-Schwefelsäure (10 ccm) hinzugefügt wurde. Die Zeit, während der die Säure einwirkte, ist in der Tabelle ebenfalls vermerkt. Im übrigen wurde genau wie bei den Versuchen der Tabellen 1—3 die Konzentration der Säure und die von ihr gelöste Nickelmenge bestimmt. Aus der Tabelle 5 geht hervor, daß selbst nach 15 Minuten noch nicht alles lösliche Sulfid extrahiert ist. Ferner zeigt sich aber die Tendenz des Sulfids, mit der Verlängerung der Einwirkungszeit der Mutterlauge (hier Sulfid im Ueberschuß enthaltend) in immer größerem Umfange schwerlöslich zu werden, sehr deutlich. Noch merklicher ist diese Erscheinung bei den folgenden Versuchsreihen (Tabelle 6a und 6b), bei denen die Einwirkungszeit der Mutterlauge bis auf 15 Minuten ausgedehnt wurde.

Tabelle 5.

Vers. Nr.	Einwirkungszeit der Mutterlauge	Einwirkungszeit der Säure	Säurekonzentration (Normalitäten)	Gel. Nickel (von im ganzen 0,1067 g)
1	5″	1′	0,585	0,0693
2	1″	5′	0,56	0,0835
3	5″	5′	0,58	0,0707
4	5″	5′	0,59	0,0810
5	5″	5′	0,57	0,0803
6	15″	5′	0,585	0,0758
7	60″	5′	0,59	0,0642
8	1″	15′	0,55	0,0912
9	1″	15′	0,58	0,0779
10	5″	15′	0,56	0,0769
11	5″	15′	0,56	0,0760
12	15″	15′	0,575	0,0712
13	60″	15′	0,58	0,0698
14	300″	15′	0,61	0,0492
15	5″	30′	0,54	0,0945
16	5″	30′	0,54	0,0941
17	15″	30′	0,55	0,0823

Von Tabelle 6 an verwandte ich anstelle des Nickelsulfats überall nur Nickelchlorid, um bei den Analysen vor einer Fälschung der Ergebnisse durch adsorbiertes Sulfat sicher zu sein. Zugleich wurde auch die zum Lösen benutzte Schwefelsäure überall durch Salzsäure ersetzt.

Die Tabelle 6 zerfällt in zwei Teile, indem einmal ein Ueberschuß an Natriumsulfid (6a), das anderemal an Nickelchlorid gewählt wurde.

Bei den Versuchen der Tabelle 6a wurden 10 ccm Nickelchloridlösung entsprechend 0,0988 g Metall mit 8 ccm Sulfidlösung versetzt und nach der angegebenen Zeit mit 30 ccm mit Schwefelwasserstoff gesättigter 1n-Salzsäure, die stets 15 Minuten einwirkte. Die Säurekonzentration wurde nun im Filtrat nicht noch besonders bestimmt. Denn wenn die Säure alles Sulfid gelöst hätte (ca. 1,7 Millimole), wäre ihre Konzentration auf $\frac{28,3}{48}$ n rund 0,59 n gesunken, während sie, wenn sie garnichts gelöst hätte, schließlich $\frac{30}{48}$ n = ca. 0,62 n gewesen wäre. Das Natriumsulfid war nämlich überall nur in ganz geringem Ueberschuß vorhanden. Man kann also die Mischung überall für Säure als 0,6 n ansehen.

Tabelle 6a.

Versuch Nr.	Einwirkungszeit der Mutterlauge (Sulfidüberschuß)	Gelöstes Nickel (von 0,0988 g)
1	3—5″	0,0770
2	5—10″	0,0842
3	5—10″	0,0714
4	300″	0,0492
5	900″	0,0271
6*	30—35″	0,0469

Tabelle 6b.

Versuch Nr.	Einwirkungszeit der Mutterlauge (Nickelsalzüberschuß)	Gelöstes Nickel (von 0,0988 g)
1	5—10″	0,0721
2	300″	0,0445
3	900″	0,0276
4*	30—35″	0,0431

* Die Sulfidlösung wurde innerhalb 30—35″ zur Nickellösung zugetropft.

Die Versuche der Tabelle 6b waren genau wie die der Tabelle 6a angestellt, nur daß statt 8 ccm nur 6 ccm Sulfidlösung genommen wurden, während 6,5 ccm erforderlich waren. Hier war also statt eines geringen Ueberschusses an Natriumsulfid ein solcher von Nickelchlorid vorhanden. Der Ueberschuß des letzteren ist in den Zahlen der dritten Spalte mit enthalten. Schließlich enthalten beide Tabellen noch einen (mit einem * bezeichneten) Versuch, bei dem die Sulfidlösung nicht, wie sonst, auf einmal, sondern tropfenweise innerhalb 30—35" zur Chloridlösung zugegeben wurde. Aus diesen beiden Werten ist ersichtlich, daß auf diese Weise noch weniger von dem leichtlöslichen Sulfid entsteht, als bei den Versuchen mit einer Einwirkungszeit der Mutterlauge von 300". Weiterhin lehrt die Vergleichung der beiden Tabellen, daß die Versuche mit überschüssigem Nickelsalz durchweg niedrigere Werte liefern als die mit Sulfidüberschuß, während gerade das Gegenteil zu erwarten war, da schon von vornherein ca. 8 % des Nickelsalzes als Ueberschuß in Lösung bleiben. Diese Erscheinung wird später ihre Erklärung finden (S. 66).

Jedenfalls ist klar zu erkennen, daß umso weniger leichtlöslicher Anteil im Niederschlage vorhanden ist, je längere Zeit die Mischungen vor dem Zusatz der Säure gerührt worden waren. Es kann daher an einer tatsächlichen Umwandlung unter diesen Versuchsbedingungen nicht gezweifelt werden.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß bei den Versuchen der Tabellen 5, 6a und 6b mit einem Elektromotor gerührt wurde.

III. Versuche unter Luftabschluß.

Angesichts dieser schnellen Umwandlung des leichtlöslichen Nickelsulfids bei Berührung mit der Luft trat die Frage auf, wie sich wohl das Sulfid bei Luftabschluß verhalten würde. Herz hatte bei seinen Versuchen selbst nach 1½ Tagen noch eine Auflösung des Sulfids unter Schwefelwasserstoffentwicklung wahrnehmen können. Er hatte sich allerdings bemüht, die Luft auszuschließen, indem er die Präparate durch Dekantieren reinigte. Es schien also ein spezifischer

Einfluß der Luft die Umwandlung zu bewirken, auf den ja auch aus meinen obigen Versuchen geschlossen werden konnte. Ferner wiesen die oben (S. 15—18) mitgeteilten Analysen ebenfalls auf eine Störung durch Oxydation an der Luft hin. Es wurde daher nunmehr dazu übergegangen, bei vollständigem Luftabschluß hergestellte Präparate von Nickelsulfid zu analysieren und hinsichtlich ihres Verhaltens zu untersuchen.

Hierzu war nun eine besondere Apparatur erforderlich.

a) Apparatur und Versuchsanordnung.

Die Hauptschwierigkeit bestand darin, eine passende Filtriervorrichtung zu finden, welche die Flüssigkeit entgegen der Schwere von dem gefällten Nickelsulfid zu entfernen gestattete und auch ein gründliches Waschen des Niederschlages ermöglichte. Anfangs wurden hierzu kleine, flache Trichter gewählt, in die ein gehärtetes Filter gelegt wurde; auf dieses wurde eine dichte Schicht reinster Watte gebracht und diese durch ein darüber gebundenes Stück feinmaschiges Leinen festgehalten. Das Ganze wurde dann von oben her umgekehrt in die zu filtrierende Flüssigkeit eingeführt. Diese Vorrichtung litt einmal an dem Uebelstande, daß das Nickelsulfid beim Filtrieren in die Filtermasse eindrang und das Filtrieren sehr erschwerte, andererseits bei der Auflösung des Sulfidrückstandes in Bromsalzsäure so viel organische Substanz gelöst wurde, daß die Bestimmung des Nickels fast unmöglich war.

Es wurde schließlich die im folgenden beschriebene und auch skizzierte Filtriervorrichtung benutzt, die sich gut bewährte. Sie bestand aus einer Art Nutsche (s. Figur 2a) aus Glas. Die Siebplatte war jedoch abnehmbar. Auf den Hals war eine dünne Porzellansiebplatte (Filterplatte) aufgeschliffen, die an der zylindrischen Wand dicht anlag. Auf dieser Platte wurde eine Asbestschicht genau wie im Goochtiegel bereitet und durch eine zweite, ebenfalls gut eingeschliffene Siebplatte (Deckplatte) festgehalten. Beide Platten wurden durch einen durch ihre Mitte gehenden Glasstab, der am Ende eine knopfartige Verdickung trug, in ihrer Lage befestigt. Auf die zweite Platte

wurde ebenfalls eine dünne Asbestschicht gebracht; wenngleich diese auch des öfteren herabfiel, so blieben doch die sehr weiten Löcher dieser Platte mit Asbestfäserchen erfüllt und vor dem Verstopfen durch Nickelsulfid geschützt. Ein weiter oben am Glasstabe befindlicher zweiter Knopf ermöglichte es, das Filter gelegentlich nach unten herauszustoßen, ohne den Apparat auseinandernehmen zu müssen. Da die starren Porzellansiebplatten häufiger dem Zerbrechen ausgesetzt waren, und es auch schwer hielt, zwei gut aufeinanderpassende Platten zu bekommen, wurden später statt ihrer auch solche aus Nickel verwandt. Diese zeigten sich in bezug auf Filtriergeschwindigkeit den anderen weit überlegen, waren jedoch nur dann zu verwenden, wenn es sich um Herstellung von Sulfidpräparaten handelte, dagegen natürlich nicht geeignet für Extraktionen mit starker Säure.

Als Fällungsgefäß diente ein Rundkolben mit sehr weitem Hals, der durch einen großen Gummistopfen verschlossen werden konnte (s. Figur 2b).

Durch die Mitte des Gummistopfens war die Filtriervorrichtung hindurchgeführt, die unter Zwischenschaltung einer Saugflasche an die Luftpumpe angeschlossen wurde. Der Stopfen trug ferner einen Tropftrichter zum Einfüllen der Reaktions- und Waschflüssigkeiten, sowie je ein Rohr zur Zuführung und Ableitung des Gases.

Die Versuche wurden in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Das Gas, welches 0,4% Sauerstoff enthielt, wurde aus einer Bombe mit Reduzierventil und Manometer entnommen, durch drei kleinere Waschflaschen mit alkalischem Pyrogallol[15]) und schließlich über glühende Kupferspähne geleitet. Zwischen der ersten Waschflasche und dem Manometer war eine größere Waschflasche als Sicherheitsflasche eingeschaltet, sodaß ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeiten ins Manometer unmöglich war. Der aus dem Kupferrohr austretende Stickstoff passierte ein T-Stück, dessen einer verlängerter Schenkel in eine offene Flasche mit Quecksilber (ca. 5 cm Quecksilberhöhe) tauchte und so als Manometer bei Minderdruck, zugleich aber auch als Sicherheitsrohr bei einem Ueberdruck von mehr als ca. 5 cm Quecksilber fun-

[15]) Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 3. Aufl. (1905), Bd. II, S. 535.

gierte. Hinter diesem Sicherheitsrohr wurde die Stickstoffleitung gegabelt; der eine Zweig war direkt mit dem Einleitungsrohr des Fällungsgefäßes verbunden, während mittels des anderen der Gasstrom gegebenenfalls auch durchs Filterrohr geleitet werden konnte. Letzteres war bei der Bestimmung des mit Säure (als H_2S) austreibbaren Sulfidschwefels nötig, weil sich dabei ein Teil des Gases im Filterrohr ansammelte.

Bei der Fällung von Nickelsulfid wurde nun stets so verfahren, daß der ca. 200 ccm fassende Fällungskolben zunächst ganz mit ausgekochtem destilliertem Wasser gefüllt wurde, und dieses dann durch den Stickstoff unter gleichzeitigem Saugen durch die Filtriervorrichtung herausgedrückt wurde. Hierauf wurde das Filterrohr in den Hals des Kolbens hochgezogen, durch das Trichterrohr die Nickelchloridlösung eingefüllt, mit ausgekochtem Wasser nachgespült, und hierauf die Sulfidlösung unter beständigem Umschütteln zugegeben. Das Hochziehen des Filters hatte den Zweck, zu verhindern, daß durch Eindringen der Reaktionsflüssigkeiten in der Filtermasse Sulfid gefällt würde, wodurch die Leistungsfähigkeit des Filters ganz erheblich sinkt. Das durch die Reaktionsflüssigkeiten verdrängte Gas trat aus dem Ableitungsrohr durch ein mit Wasser gefülltes Zehnkugelrohr in die Atmosphäre aus. Das Zehnkugelrohr, das bei den Schwefelbestimmungen zur Absorption des ausgetriebenen Schwefelwasserstoffs diente, verhinderte zugleich, daß bei der Herstellung von Präparaten infolge von etwaigen Druckschwankungen der Sauerstoff der Luft sofort ins Fällungsgefäß gelangen konnte; der letztere Zweck wurde später auch durch ein unter Wasser mündendes längeres Glasrohr erfüllt.

Nachdem das Sulfid gefällt war, wurde das Filterrohr herabgesenkt, und unter Stickstoffüberdruck die Flüssigkeit abgesogen. Es war möglich, sie bis auf wenige ccm aus dem Gefäße zu entfernen und zwar in relativ kurzer Zeit. Hierauf wurde durch den Trichter hindurch sehr häufig mit ausgekochtem Wasser gut gewaschen. So bereitete Präparate wurden sowohl zu den Löslichkeitsbestimmungen wie zur Analyse benutzt.

b) Analyse des in kalter und in heißer 2n-Salzsäure löslichen Anteils im Nickelsulfid.

Es kam darauf an, das Verhältnis $\frac{S}{Ni}$ für den säurelöslichen Anteil der Niederschläge gesondert zu ermitteln. Das geschah wie folgt:

Nach Vorstehendem gewonnene Präparate wurden mit 100 ccm 2n-Salzsäure versetzt, und der ausgetriebene Schwefelwasserstoff in ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd im Zehnkugelrohr aufgefangen. Erst nachdem fast das ganze Sulfid gelöst war, wurde der Schwefelwasserstoff durch lebhaftes Kochen aus der Lösung ausgetrieben und durch Stickstoff in die Vorlage gespült. Zuletzt wurde die im Trichterrohr enthaltene Salzsäure, in der sich eventuell Schwefelwasserstoff gelöst haben konnte, ebenfalls ins Gefäß gebracht, nun der Stickstoff durch das Filterrohr geleitet, und unter abermaligem Kochen die letzten Mengen von Schwefelwasserstoff übergetrieben.

Da die hier erhaltenen Werte große Schwankungen aufwiesen, und die daraus berechneten Quotienten $\frac{S}{Ni}$ vom erwarteten Werte 1 beträchtlich abwichen, wurde die in den meisten Büchern der analytischen Chemie[16]) als gute Methode angeführte Oxydation von Schwefelwasserstoff mittels ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd einer Prüfung unterzogen. Diese Kontrollversuche sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Als Ausgangslösung diente die früher benutzte schwefelwasserstoffhaltige primäre Natriumsulfidlösung, die sich als polysulfidfrei erwies. Eine größere Menge dieser Lösung wurde mit überschüssiger Natronlauge und ausgekochtem Wasser versetzt und hiervon gleiche Mengen mit derselben Pipette nacheinander in die in der Tabelle 7 angegebenen Oxydationsgemische hineingebracht. Die Lösungen wurden nach Vorschrift aufgekocht, mit Salzsäure angesäuert und gefällt. Zum Vergleich wurden auch Oxydationen mit Bromlauge ausgeführt.

[16]) Treadwell, 4. Aufl. (1907), Bd. II, S. 259.
Classen, Analyt. Chemie (1903), Bd. I, S. 151.

Tabelle 7.

(Oxydation von NaHS-Lösung.)

	Oxydation mit:			Gefundenes
	NH_3 10% +	H_2O_2 30%*)	+ NaOH (2n)	$BaSO_4$ g
	ccm	ccm	ccm	
1 a	50	10	—	0,3876
b	50	10	—	0,4072
c	50	10	—	0,4000
2 a	50	10	35	0,4030
b	50	10	35	0,4066
3 a	—	10	35	0,3976
b	—	10	35	0,4022
4 a	1,5 n-Natronlauge mit Brom gesättigt (75 ccm).			0,4061
b				0,4066
c				0,4062

Aus der Tabelle 7 geht deutlich hervor, daß die Versuche mit Peroxyd sehr schwankende Ergebnisse hatten, mithin durchaus unzuverlässig sind, während die mit Bromlauge eine gute Uebereinstimmung untereinander zeigen. Nur einige Werte der Versuche mit Peroxyd kommen an die mit Bromlauge heran; diese sind demnach wohl die richtigen. Unter den früher angeführten Analysen waren zwei enthalten, bei denen die gleiche Substanz einmal mit Bromlauge und das anderemal mit Salpetersäure im Bombenrohr oxydiert worden war. Sie stimmten gut überein; und da die Oxydation mit Salpetersäure als die genaueste Methode gilt, sind auch die vorstehenden Versuche mit Bromlauge als richtig anzusehen.

Um nun zu entscheiden, woher die Schwankungen bei der Peroxydmethode rührten, wurden die Versuche der Tabelle 8 ausgeführt. Es wurden abpipettierte Mengen Schwefelsäure mit den in der Tabelle 8 angeführten Lösungen versetzt. In der Spalte „Behandlung der Lösung" sind Angaben über die genauen Versuchsbedingungen enthalten.

*) Es wurde überall Perhydrol (Merck) verwandt.

Tabelle 8.
(Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd.)

Ueberall 20 ccm Schwefelsäure = 0,4752 g $BaSO_4$

Nr.	Zusätze: H_2O_2 30% ccm	NH_3 10% ccm	NaOH (2n) ccm	H_2O ccm	$BaSO_4$ g	Behandlung der Lösung
1	5	50	—	—	0,4593	sofort aufgekocht, angesäuert und gefällt
2	5	50	35	—	0,4700	sofort aufgekocht, angesäuert und gefällt
3	5	—	—	150	0,4692	sofort aufgekocht, angesäuert und gefällt
4	5	—	—	150	0,4770*	nach 24 Std. angesäuert, aufgekocht und gefällt
5	5	50	—	100	0,4734	nach 24 Std. aufgekocht, angesäuert und gefällt
6	5	50	—	100	0,4798*	nach 24 Std. eingedampft, angesäuert und gefällt
7	5	50	—	100	0,4738	nach 24 Std. angesäuert, eingedampft und gefällt
8	5	50	—	100	0,4756	die (H_2SO_4-freie) Mischung der Zusätze nach 15 Std. eingedampft, mit H_2O verdünnt, erst jetzt 20 ccm H_2SO_4 zugefügt und gefällt.
9	5	50	—	100	0,4730	nach 15 Std. erst die 20 ccm H_2SO_4 zugegeben, eingedampft u. gefällt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Resultate erst dann brauchbar werden, wenn das sich vermutlich bildende Persulfat durch starkes Einengen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung oder besser Eindampfen zur Trockne zerstört wird. Filtrate von Versuchen, bei denen zu wenig Bariumsulfat gefunden worden war, blieben oft mehrere Tage klar; erst dann oder bei stärkerem Einengen fielen noch nicht zu vernachlässigende Mengen Sulfat aus. Auch scheint noch eine Störung dadurch hervorgerufen zu werden, daß durch das Ammoniak Kieselsäure aus dem Gefäß herausgelöst wurde, welche gleichzeitig mit dem Bariumsulfat ausfällt. Die mit einem * versehenen Versuche sind vermutlich durch diese Erscheinung gestört. Ein tieferes Eindringen in diese Verhältnisse konnte nicht im Rahmen dieser Arbeit liegen.

* Verunreinigung durch Kieselsäure?

Angesichts dieser Unsicherheiten bei der Peroxydmethode wurde zu den folgenden Analysen Bromlauge als Oxydationsmittel verwandt. Da hier nach dem Abrauchen mit Salzsäure eine größere Menge Natriumchlorid bei der Fällung des SO_4" zugegen ist, wurde der Einfluß dieses Salzes auf das Ergebnis der SO_4"-Fällung studiert und gefunden, daß es die Resultate nicht merklich beeinflußt (Tabelle 9).

Tabelle 9.

Nr.	H_2SO_4 ccm	NaCl g	$BaSO_4$ g
1	20	12	0,4744
2	20	—	0,4743
3	20	Bromlauge (75 ccm), 3× mit HCl abgeraucht.	0,4746

Um schließlich noch zu zeigen, daß die Ungenauigkeit nicht durch einen subjektiven Fehler bei der Sulfatbestimmung bedingt sei, wurden Analysen mit entwässertem reinstem Glaubersalz[17]) ausgeführt. In drei einzeln abgewogenen Proben wurde gefunden:

		1.	2.	3.
$BaSO_4$ g	gefunden	0,6606	0.6638	0,6626
	berechnet	0,6604	0,6651	0,6630

Nach diesen Versuchen wurde abermals zur Analyse des Nickelsulfids übergegangen.

Der durch Salzsäure ausgetriebene Schwefelwasserstoff wurde in 25 ccm 2n-Natronlauge, die auf 45 ccm verdünnt waren, im Zehnkugelrohr aufgefangen und mit 40 ccm mit Brom gesättigter 2n-Natronlauge oxydiert. Die gelöste Nickelmenge wurde elektrolytisch bestimmt. Es ergab sich jetzt:

	Schwefel	
1.	98,8%	des dem gelösten Nickel äquivalenten,
2.	99,0%	

also ein Atom-Verhältnis $\frac{S}{Ni}$ sehr nahe gleich 1.

Es ist mithin nicht mehr zweifelhaft, daß der säurelösliche Anteil der Niederschläge aus Nickelsulfid be-

[17]) Kahlbaum'sches Präparat (zur Analyse, mit Garantieschein).

steht, nicht aus Hydroxyd oder sonstigen in Säure leichtlöslichen Verbindungen.

Die Resultate können als befriedigend angesehen werden, zumal wenn man bedenkt, daß der Fehler nur rund den dritten Teil ausmacht, wenn die Werte auf Nickelsulfid umgerechnet werden. Dennoch zeigen diese Versuche, daß selbst beim sorgfältigsten Arbeiten eine geringe Oxydation nicht auszuschließen ist. Das benutzte Nickelchlorid war kurz vorher ausgekocht, dann mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt worden, und schließlich wurde die hierauf zugesetzte Natronlauge im Tropftrichter ausgepumpt. Das verwandte Waschwasser war ebenso wie die Salzsäure frisch ausgekocht worden. Gleichwohl weist der etwas zu niedrige Schwefelgehalt auf eine geringe Verunreinigung mit einer sulfidschwefelfreien Nickelverbindung, vermutlich Hydroxyd (Oxydationsprodukt), hin. Versuche, bei denen die angegebenen Vorsichtsmaßregeln nicht eingehalten wurden, ergaben durchschnittlich 2½—3% Schwefel zu wenig.

Daß die Apparatur ihre Schuldigkeit tat, davon zeugen zwei Versuche, die mit frisch bereiteter Sulfidlösung und überschüssiger Natronlauge angestellt wurden, während gleichzeitig abgemessene Mengen direkt mit Bromlauge oxydiert wurden.

			$BaSO_4$ g
I.	1.	Mit HCl ausgetrieben	0,7924
	2.	direkt mit Bromlauge	0,7933
	3.	direkt mit Bromlauge	0,7931
II.	1.	Mit HCl ausgetrieben	0,4949
	2.	direkt mit Bromlauge	0,4960

Ferner wurden zwei Gesamtanalysen von einem unter Luftabschluß mit Alkohol und Aether getrocknetem Präparat durch Oxydation mittels Salpetersäure im Bombenrohr ausgeführt. Es wurde gefunden:

	Schwefel		Lösliches Sulfid
1.	102,0%	der Theorie	32%
2.	102,2%		

Aus den letzteren Analysen geht hervor, daß das Verhältnis $\frac{S}{Ni}$ im ganzen Präparat ebenso wie im löslichen Anteil niemals ganz genau gleich 1 ist, aber diesem Werte doch sehr nahe kommt.

Die Frage, ob es sich beim löslichen Anteil um ein wasserhaltiges Sulfid handelt, wie es in der Literatur vermerkt ist, soll erst später entschieden werden.

c) Versuche zur Bestimmung des löslichen und des unlöslichen Anteils auf verschiedene Weise gefällter und behandelter Präparate.

Die Präparate wurden sämtlich nach der angegebenen Methode unter Luftabschluß gefällt und analysiert.

Präparat, aus überschüssiger Nickelchloridlösung gefällt.

Ca. 25 ccm $NiCl_2$-Lösung = 0,24 g Metall wurden mit 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser versetzt und hierauf mit 8 ccm Natronlauge (1n), die vorher auf 50 ccm verdünnt wurden, gefällt, filtriert, gewaschen und mit 2n-Salzsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, behandelt. Es wurde hier und bei den folgenden Versuchen fortgesetzt zunächst mit kalter schwefelwasserstoffgesättigter, dann mit siedender 2n-Salzsäure ausgezogen. Die Versuchsbedingungen, die Menge der dazu benutzten Säure, die Dauer der Einwirkung und die in jedem einzelnen Auszug enthaltene Nickelmenge, absolut (in Grammen) und relativ (in Prozenten der Gesamtmenge), sind jedesmal aus der Tabelle zu entnehmen. Ferner sind in einer weiteren Spalte die Anteile der drei Sulfide — auf deren Existenz weiter unten geschlossen wird — in Prozenten des Gesamten angeführt.

Tabelle 10.

Im Filtrat + Waschwasser (überschüssig) 0,0102 g Ni.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	Gelöstes Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	2	0,1853	79,97	
2	150	„	5	0,0097	4,19	α 84,16
3	100	„	15	0,0034	1,47	
4	100	heiß	1	0,0277	11,96	β 13,43
5	100	„	¾	0,0005	0,21	
6	Rückstand			0,0051	2,20	γ 2,41
			Summe	0,2317		

Der Rückstand wurde hier genau wie bei den späteren Versuchen mit Bromsalzsäure gelöst.

Tabelle 11 zeigt das Verhalten eines heiß gefällten Präparates, und zwar wurde die verdünnte Nickelsalzlösung zum Sieden erhitzt, mit einem Gemisch von 8 ccm Natronlauge und 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser unter Umschütteln gefällt und hinterher noch einige Zeit gekocht.

Tabelle 11.

Im Filtrat + Waschwasser (überschüssig) 0,0036 g Ni.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	5	0,1411	59,54	} α 64,60
2	150	„	18	0,0120	5,06	
3	100	heiß	4	0,0258	10,88	β 10,88
4	Rückstand			0,0581	24,52	γ 24,52
			Summe:	0,2370		

Die Resultate eines kalt mit überschüssigem (der doppelten Menge) Sulfid, nämlich 16 ccm Natronlauge + 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser, gefällten Präparates sind in Tabelle 12 enthalten. Uebrigens stand das Präparat fünf Tage lang in Berührung mit der Mutterlauge.

Tabelle 12.

Im Sulfidüberschuß (kolloid) gelöst: 0,0156 g Ni.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	15	kalt	24	0,1382	61,83	α 61,83
2	100	heiß	4	0,0345	15,44	β 15,44
3	Rückstand			0,0508	22,73	γ 22,73
			Summe:	0,2235		

Alle drei Präparate zeichnen sich durch eine große Menge leichtlöslichen Sulfids aus. Ein wesentlicher Einfluß der bei der Fällung herrschenden Versuchsbedingungen ist nicht festzustellen. Auffällig war, daß auch das Präparat der Tabelle 12 trotz fünftägigen Stehens einen so hohen Gehalt an löslichem Sulfid aufwies, während die bei Luftzutritt angestellten Versuche (Tabelle 5, 6a und 6b) schon innerhalb 15 Minuten eine starke Umwandlung zeigten. Aus diesem Grunde wurden Versuche ausgeführt, bei denen die

Mutterlauge noch viel länger mit dem Niederschlage in Berührung blieb.

In allen Fällen aber zeigte sich das unerwartete Resultat, daß der Rückstand, der nach erschöpfender Extraktion mit kalter Säure bleibt, sich seinerseits in einen in siedender Säure löslichen und einen darin praktisch unlöslichen Anteil spalten läßt. Das wird aus weiteren Versuchen noch klarer hervorgehen.

Dauerversuche.

Es wurden Kolben von ca. 500 ccm Inhalt mit langem Hals, der oben bis auf 0,5—0,7 cm Durchmesser ausgezogen war, als Reaktionsgefäße verwandt, und ebenfalls bei Luftabschluß Sulfidpräparate hergestellt. Ueber das ausgezogene Ende wurde ein Stück Gummischlauch gezogen, der, nachdem die Kolben unter Wasser mit Stickstoff gefüllt waren, mittels Quetschhahns geschlossen werden konnte. Durch einen aufgesetzten Trichter wurde nun zuerst ca. 25 ccm der Nickelchloridlösung eingefüllt, mit wenig Wasser nachgespült, 100 ccm Schwefelwasserstoffwasser und schließlich 8 ccm Natronlauge (1n), mit etwas Wasser verdünnt, zugesetzt (in Tabelle 13 und 14). Bei zwei anderen Versuchen wurde im übrigen genau so verfahren, nur statt 8 ccm Natronlauge deren 16 ccm genommen (Tabelle 15 und 16). Selbstverständlich wurde jedesmal vermieden, daß Luft in die Kolben gelangen konnte, was aber kaum Schwierigkeit machte. Nachdem die Kolben beschickt waren, wurden sie mit dem Quetschhahn verschlossen und am ausgezogenen Teil zugeschmolzen. Die Kolben wurden bei ruhigem Stehen 10 Wochen sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit wurden sie nacheinander untersucht, indem ihr Inhalt bei Vermeidung von Luftzutritt in das Fällungsgefäß übergeführt, hier filtriert, gewaschen und der Behandlung mit 2n-Salzsäure unterworfen wurde.

Tabelle 13.

Im Filtrat und Waschwasser (überschüssig) 0,0008 g Ni.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %	
1	150	kalt	1	0,1122	44,88		
2	100	„	1	0,0133	5,32	α	56,12
3	100	„	2½	0,0148	5,92		
4	100	heiß	⅓	0,0632*	25,28	β	25,28
5	100	kalt	16	0,0006	0,24		
6	100	heiß	½	0,0009	0,36	γ	18,60
7	Rückstand			0,0450	18,00		
			Summe:	0,2500			

Tabelle 14.

Im Filtrat und Waschwasser (überschüssig) 0,0008 g Ni.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %	
1	150	kalt	1	0,0266	10,40		
2	100	„	2	0,0182	7,12	α	22,33
3	100	„	2	0,0123	4,81		
4	100	heiß	½	0,1556*	60,85	β	60,85
5	100	„	¾	0,0010	0,39		
6	100	„	¾	0,0009	0,35	γ	16,82
7	Rückstand			0,0411	16,08		
			Summe:	0,2557			

Tabelle 15.

Im überschüssigen Sulfid kolloid gelöst: 0,0155 g Nickel.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %	
1	150	kalt	1	0,1395	63,58		
2	100	„	1	0,0165	7,52	α	71,10
3	100	„	1½	0,0034	1,55		
4	100	„	15	0,0040	1,82	β	16,36
5	100	heiß	½	0,0285	12,99		
6	Rückstand			0,0275	12,54	γ	12,54
			Summe:	0,2194			

* Schon weit unterhalb Siedetemperatur starke Auflösung unter Gasentwicklung.

Tabelle 16.

Im Sulfidüberschuß kolloid gelöst: 0,0114 g Nickel.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	1	0,1795	78,15	α 78,15
2	100	„	1	0,0051	2,22	
3	100	„	15	0,0031	1,35	β 9,66
4	100	heiß	½	0,0140	6,09	
5	100	„	½	0,0017	0,74	
6	100	„	¾	0,0021	0,91	γ 12,19
7	Rückstand			0,0242	10,54	
				Summe: 0,2297		

Aus diesen Versuchen ist nicht mit Sicherheit auf eine tatsächliche Umwandlung zu schließen. Wohl enthält der Versuch der Tabelle 14 sehr wenig leichtlösliches Sulfid, etwas mehr der Versuch der Tabelle 13, während die Präparate der Tabelle 15 und besonders 16 sehr viel leichtlösliches Sulfid aufweisen. Bei 13, 14 und 16 ist besonders deutlich die Nichteinheitlichkeit des Rückstandes an den Auszügen mit heißer Säure zu erkennen; denn bei fortgesetztem Ausziehen mit siedender Säure sinkt die gelöste Menge auf einen praktisch konstanten, geringen Wert, obwohl noch größere Mengen Substanz als „Rückstand" verblieben. Dieser letztere Anteil ist mithin durch seine Schwerlöslichkeit auch in siedender Säure charakterisiert.

Die beiden Versuche von Tabelle 13 und 14 weichen insofern von den übrigen ab, als hier nicht ein glatter Abfall beim zweiten und dritten kalten Säureauszug auf den Durchschnittswert von 3—5 mg auftritt, und auch die Auflösung mit heißer Salzsäure schon weit unterhalb Siedetemperatur beobachtet wurde. Es ist dies eine Erscheinung, die hier noch keine Erklärung finden kann.

Da es somit verfrüht erschien, aus den vorstehenden Ergebnissen hinsichtlich einer etwaigen Umwandlung des leichtlöslichen Sulfids in schwerlösliches bei Luftabschluß Schlüsse zu ziehen, wurde in der Analyse von Präparaten, die nach verschiedenen Methoden gefällt waren, fortgefahren.

Nickelsulfid, aus stark ammoniakalischer Lösung heiß gefällt.

Aus einer heißen Lösung von 25 ccm Nickelchlorid und 25 ccm 25%igem Ammoniak in 150 ccm

wurde das Sulfid bei Luftabschluß im langsamen Schwefelwasserstoffstrom gefällt. Nach vollendeter Fällung wurde noch ca. 2 Stunden auf Siedetemperatur erhitzt, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und mit Säure behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

Auch unter diesen Bedingungen enthält das Präparat noch leichtlösliches Sulfid, aber auch hier zeigt sich die bei Tabelle 13 und 14 erwähnte Erscheinung, wie überhaupt der ganze Versuch dem der Tabelle 14 sehr gleicht, nur daß hier der Rückstand größer erscheint.

Tabelle 17.

Im Filtrat und Waschwasser gelöstes Nickel — 0,0008 g

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	½	0,0463	17,99	
2	100	„	2	0,0231	8,97	α 33,02
3	100	„	15	0,0156	6,06	
4	100	heiß	1	0,0757*	29,41	β 32,21
5	100	„	1	0,0072	2,80	
6	Rückstand			0,0895	34,77	γ 34,77
			Summe:	0,2574		

Nickelsulfid, in der Hitze bei Gegenwart von Natriumacetat gefällt.

1) Eine Lösung von 25 ccm Nickelchlorid, 20 ccm Natriumacetat (1n) in 200 ccm wurde heiß, jedoch unterhalb der Siedetemperatur, im Schwefelwasserstoffstrom gefällt und noch 1½ Stunden erwärmt. Auch hier ist noch leicht lösliches Sulfid vorhanden (Tabelle 18).

Tabelle 18.

Im Filtrat und Waschwasser gelöstes Nickel 0,0008 g.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	47	0,0797	32,96	α 32,96
2	100	„	1	0,0009	0,37	
3	100	„	2	0,0012	0,50	β 28,33
4	100	heiß	¾	0,0664	27,46	
5	100	„	1½	0,0038	1,57	
6	Rückstand			0,0898	37,14	γ 38,71
			Summe:	0,2418		

* Auflösung schon unterhalb der Siedetemperatur.

2) 25 ccm Nickelchloridlösung und 50 ccm Natriumacetat wurden auf 200 ccm verdünnt, bei Siedetemperatur mit Schwefelwasserstoffgas gefällt und in Berührung mit der Mutterlauge noch 4 Std. zu lebhaftem Sieden erhitzt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 19.

Tabelle 19.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	1	0,0022	0,91	
2	100	„	1	0,0018	0,74	
3	100	„	2	0,0018	0,75	
4	100	„	42	0,0029	1,20	β 51,29
5	100	heiß	1½	0,1053	43,59	
6	100	„	1½	0,0066	2,73	
7	100	„	1	0,0033	1,37	
8	100	„	1	0,0019	0,78	
9	100	„	1	0,0021	0,87	
10	100	„	1½	0,0009*	0,37	γ 48,71
11	100	„	1½	0,0008*	0,33	
12	Rückstand			0,1120	46,36	
				Summe : 0,2416		

3) Ein genau wie das vorhergehende gefälltes Präparat wurde 8 Stunden mit der Mutterlauge im Schwefelwasserstoffstrom gekocht (Tabelle 20).

Tabelle 20.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt	1	0,0003	0,12	
2	100	„	1	0,0009	0,37	
3	100	heiß	1	0,1436	59,14	β 61,81
4	100	„	1	0,0053	2,18	
5	100	„	½	0,0009	0,37	
6	100	„	1½	0,0008*	0,33	
7	100	„	2	0,0008*	0,33	γ 38,18
8	Rückstand			0,0902	37,15	
				Summe: 0,2428		

* Im Schwefelwasserstoffstrom.

Die beiden letzten Präparate enthalten im Gegensatze zu dem ersten, unterhalb Siedetemperatur gefällten, kein leichtlösliches Nickelsulfid mehr. Auch hier tritt wieder, wie bei den früheren Versuchen, eine scharfe Grenze auf zwischen dem in heißer Säure löslichen Sulfid und dem Rückstande, der hier in recht beträchtlicher Menge vorhanden ist. Die Löslichkeit des Rückstandes schwankt in den Grenzen von 1—2 mg für 100 ccm Säure.

Der in heißer Säure lösliche Anteil zeigt hier eine auffallend geringe Löslichkeit in kalter Salzsäure, 1—2 mg statt, wie sonst, 3—5 mg in 100 ccm. Vielleicht handelt es sich hier um eine Alterungserscheinung.

d) Drei Nickelsulfidmodifikationen.

Wie erwähnt, finden sich in den Tabellen 10—20 scharfe Grenzen zwischen dem in kalter Salzsäure löslichen, dem in heißer Salzsäure löslichen Teil und dem Rückstand dieser Präparate, wenn von geringen Störungen, die später zu erörtern sind, abgesehen wird. Bei den Versuchen, bei denen die erwähnten Unregelmäßigkeiten auftreten, ist dies in den Tabellen durch Pfeile zwischen den einzelnen Modifikationen angedeutet. Ein Erklärungsversuch findet sich auf Seite 65. Im allgemeinen nimmt bei fortgesetzter Behandlung mit dem gleichen Lösungsmittel (einerseits kalter, andererseits siedender 2n-H Cl) die in einer bestimmten Menge Lösungsmittel sich auflösende Menge Sulfid schließlich einen praktisch konstanten, bei längerer Einwirkung sich nicht mehr ändernden Wert an. Hieraus folgt, daß es sich um drei verschiedene Modifikationen handelt, die durch ihr Verhalten gegenüber starken Säuren wohl charakterisiert sind. Denn es ist kaum wahrscheinlich, daß die bloße Verschiedenheit der Korngröße bei einem Stoffe derselben Art so riesige Löslichkeitsdifferenzen bedingen sollte, wie sie die beobachtete Verschiedenheit im Verhalten gegen die Säure voraussetzt. Dagegen ist es sehr wohl denkbar, daß einer der genannten Niederschlagsbestandteile sich von den anderen nur durch seinen amorphen Zustand unterscheidet.

Die drei Modifikationen des Nickelsulfids sollen nun als α-**Ni S**, β-**Ni S** und γ-**Ni S** bezeichnet werden,

wovon die erste die leichtlösliche, die zweite die von mittlerer Löslichkeit, die letzte die am schwersten lösliche ist.

Um die Sachlage übersichtlicher zu gestalten, sind aus den voraufgegangenen und auch aus den noch folgenden Tabellen die schließlich sich einstellenden nahezu konstanten Löslichkeitswerte für das β- und γ-Ni S zusammengestellt. Die Zusammenstellung enthält neben den gelösten Nickelmengen auch die Dauer der Säureeinwirkung. Die Säuremenge beträgt in allen Fällen 100 ccm.

Zusammenstellung der Löslichkeitswerte für β-Ni S.

(Lösungsmittel 100 ccm kalte 2n-HCl.)

Tabelle Nr.	Auszug Nr.	Gelöstes Nickel g	Einwirkungszeit der Säure (Std.)
10	3	0,0034	15
15	3	0,0034	1½
„	4	0,0040	15
16	2	0,0051	1
„	3	0,0031	15
18	2	0,0009	1
„	3	0,0012	2
19	1	0,0022	1
„	2	0,0018	1
„	3	0,0018	2
„	4	0,0029	42
26	2	0,0051	½
28	2	0,0030	½
„	3	0,0046	1
29	2	0,0065*	½
„	3	0,0057*	½
31	2	0,0042	1
33	1	0,0038*	½
34	2	0,0046	½
36	1	0,0044	½
39	2	0,0043*	½
41	1	0,0062*	½
„	2	0,0053*	½
42	2	0,0046*	½

* Im Vakuum.

Das Mittel aller Werte (mit Ausschluß der unter Evakuieren erhaltenen) ist 0,0033 g. Die abnorm niedrigen Werte aus Tabelle 18 und 19 sind vielleicht durch Alterung zu erklären (siehe S. 37). Wenn man nun auch diese Werte bei der Bildung des Mittelwertes nicht berücksichtigt, ergibt sich letzterer zu 0,0041 g.

Zusammenstellung der Löslichkeitswerte für γ-Ni S.

(Lösungsmittel je 100 ccm siedende 2n-H Cl.)

Tabelle Nr.	Auszug Nr.	Gelöstes Nickel g	Einwirkungszeit der Säure (Std.)
13	6	0,0009	1/2
14	5	0,0010	3/4
„	6	0,0009	3/4
16	5	0,0017	1/2
„	6	0,0021	3/4
19	8	0,0019	1
„	9	0,0021	1
„	10	0,0009	1 1/2
„	11	0,0009	1 1/2
20	5	0,0009	1/2
„	6	0,0008	1 1/2
„	7	0,0008	2
26	4	0,0016	3/4
27	4	0,0008	3/4
31	4	0,0009	1 1/4
32	2	0,0014	1
„	2	0,0020	1

Das Mittel aller Werte ist 0,0013 g.

Wir haben also folgendes Bild:

α-Ni S löst sich sehr schnell und ohne erkennbare obere Grenze (kein Lösungsgleichgewicht) schon in kalter H_2S-gesättigter 2n-HCl.

β-Ni S löst sich in derselben kalten Salzsäure nur beschränkt (im Mittel zu 0,0041 g auf 100 ccm), ohne erkennbare Grenze aber in siedender 2n-HCl.

γ-Ni S löst sich, wenn rein, in kalter 2n-HCl nicht merklich, in siedender nur bis zu 0,0013 g im Mittel

auf je 100 ccm, relativ rasch jedoch in Bromsalzsäure und in Salpetersäure.

e) Analyse des β- und γ-Nickelsulfids.

Nach Erkennung der Tatsache, daß drei verschiedene Nickelsulfidmodifikationen existieren, wurde es erforderlich, auch die Zusammensetzung des β- und γ-Ni S einzeln oder eventuell gemeinsam zu ermitteln, wenngleich schon die voraufgegangenen Analysen, wie jetzt klar ist, sich auf ein Gemisch von α- + β-Ni S resp. α- + β- + γ-Ni S bezogen. Da aber bei diesen Analysen die β- und γ-Sulfidanteile gegen das α-Ni S stark zurücktraten, wurden Präparate von nur β- und γ-Ni S ebenfalls der Analyse unterworfen.

Es wurde eine größere Menge Gemisch von β- und γ-Ni S unter größtmöglicher Vorsicht bei Luftabschluß aus acetathaltiger Nickelsalzlösung bei Siedetemperatur gefällt. Als Fällungsgefäß diente ein Rundkolben von 500 ccm Inhalt, auf den ein dreifach durchbohrter Gummistopfen aufgesetzt war. Durch die drei Durchbohrungen waren je ein Rohr zur Zufuhr und Ableitung des Gases (H_2S bezw. N_2) und ein Tropftrichter hindurchgeführt. Der Kolben wurde zunächst ganz mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt, ebenso wie das Trichter- und Ableitungsrohr, und dann das Wasser durch Schwefelwasserstoffgas verdrängt; der Gasstrom wurde durchs Ableitungsrohr eingeleitet und drückte das Wasser zum Einleitungsrohr hinaus. Hierauf wurde der Kolben mit 75 ccm Nickelchloridlösung (gleich 2,1 g Metall), 100 ccm Natriumacetatlösung (1n) und 25 ccm Wasser, sämtlich vorher ausgekocht, beschickt, das Nickel aus der siedenden Lösung im Schwefelwasserstoffstrom gefällt und hierauf noch 4 Stunden im Schwefelwasserstoffstrom gekocht. Schließlich wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff im Stickstoffstrom ausgetrieben, die Lösung noch heiß filtriert, der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen, mit absolutem Alkohol und schließlich mit absolutem Aether behandelt. Zuletzt wurde das Präparat im Trockenschrank bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht. Dieses Präparat wurde auch zu den späteren Versuchen über die Umwandlung des β-Ni S in γ-Ni S benutzt.

Die Oxydation geschah mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr, genau wie früher angegeben.

Analyse 1.

Angewandte Substanz:	0,3016 g
Gefundenes Nickel :	0,1948 g
Gefundener Schwefel :	0,1070 g
	0,3018 g
Gefundener Schwefel :	35,50 %
Berechneter Schwefel: (für Ni S)	35,34 %

Analyse 2.

Angewandte Substanz:	0,2908 g
Gefundenes Nickel :	0,1876 g
Gefundener Schwefel :	0,1031 g
	0,2907 g
Gefundener Schwefel :	35,45 %
Berechneter Schwefel: (für Ni S)	35,34 %

Bei einem nicht ganz so sorgfältig hergestellten Präparat ergab die Analyse :

1. Gefundener Schwefel :	35,73 %
Berechneter Schwefel: (für Ni S)	35,34 %
2. Gefundener Schwefel :	35,69 %
Berechneter Schwefel: (für Ni S)	35,34 %

Es ist sehr schwierig, eine geringe Oxydation zu vermeiden. Immerhin werden die Schwefelwerte der Theorie umso näher kommen, je größer die gefällte Menge Sulfid ist, da der Absolutwert der oxydierten Substanz bei derselben Versuchsanordnung wohl stets etwa der gleiche ist.

Als von dem ersten Präparat mehrere Analysen zur Feststellung des Gehalts an β- und γ-Ni S gemacht wurden, zeigten diese sehr wechselnde Ergebnisse. Sie sollen daher erst später Erwähnung finden. Hier sei jedoch angeführt, daß das erste Präparat zu ca. 30 % aus γ-Ni S bestand, während das zweite ca. 40 % davon enthielt. Man darf also, auch ohne eine völlige Trennung und gesonderte Analyse von β- und γ-Ni S ausgeführt zu haben, behaupten, daß b e i d e Anteile die Zusammensetzung Ni S haben müssen; denn andernfalls könnten Gemische aus beiden Stoffen in verschie-

denen Verhältnissen nicht die gleiche auf Ni S stimmende Zusammensetzung aufweisen. Außerdem kommt noch hinzu, daß, wie wir jetzt wissen, bei den Versuchen auf Seite 28 ja auch das β-Ni S beim Austreiben des Schwefelwasserstoffs aus der Lösung zerlegt worden war und somit in den gefundenen Werten mit enthalten ist. Wir haben also den Kreis geschlossen und festgestellt, daß bei allen drei Modifikationen das Verhältnis $\frac{S}{Ni} = 1$ ist.

f) Ist das α-NiS ein Hydrat?

Nachdem so festgestellt war, daß im β- wie im γ-Sulfid das Verhältnis des Schwefels zum Nickel gleich 1 ist, und daß hier von einem Hydrat keine Rede sein kann, sollte der Frage näher getreten werden, ob es sich bei dem α-Sulfid vielleicht um ein Hydrat handelt. In der Literatur findet sich durchweg vermerkt, daß mit Natrium- wie Ammoniumsulfid ein wasserhaltiges Nickelsulfid ausfalle, wenn beide Lösungen kalt zusammengegeben würden. Da nun aus den früheren Versuchen hervorgeht, daß unter diesen Bedingungen hauptsächlich α-Ni S entsteht, kann es sich, falls sich diese Angaben bewahrheiten, nur um das α-Ni S handeln, zumal da ja schon bewiesen ist, daß β- und γ-Sulfid nur aus Nickel und Schwefel bestehen.

Derartige Versuche zur Wasserbestimmung waren wohl schon früher gelegentlich mitangestellt worden. Sie ließen jedoch keinen Zusammenhang zwischen dem gefundenen Wasser und dem vorhandenen α-Ni S erkennen. Da außerdem die Präparate damals nicht unter Abschluß der Luft hergestellt waren, und zuweilen auch die stattgehabte Oxydation schon äußerlich kenntlich war, erübrigt es sich, die Resultate wiederzugeben.

α) Direkte Methode.

Bei den nachfolgend angeführten Versuchen wurde stets so verfahren, daß mit frischem, primärem Natriumsulfid gefällte Präparate nach dem Waschen mit Wasser zuerst mit 96 %igem, hierauf mit absolutem Alkohol und schließlich mit Aether (Versuch 1) oder Petroläther (Versuch 2 und 3) sehr häufig extrahiert wurden. Selbstverständlich wurde, wie stets, die Luft vollständig ausgeschlossen. Die so erhaltenen äther-

feuchten Präparate wurden in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre zu einem Teil in ein gewogenes trocknes Schiffchen gebracht, während der andere Teil auf Löslichkeit untersucht wurde. Sehr häufig wurde auch der Inhalt der Schiffchen nach der Wasserbestimmung gleichfalls auf Löslichkeit untersucht.

αα) Trocknung mit Aether.

Versuch 1.

Das mit Aether behandelte Präparat wurde im Schiffchen in ein im Stickstoffstrom getrocknetes Glührohr gebracht. Nachdem zunächst der Aether zum größten Teil im Stickstoffstrom verdrängt worden war, wurde unter vorsichtigem Erhitzen das ganze Wasser ausgetrieben und im Stickstoffstrom ins gewogene Chlorcalciumrohr übergeführt.

Der trockne Rückstand im Schiffchen wurde gewogen, ein Teil davon auf Löslichkeit untersucht, und in dem verbleibenden Rückstand das Nickel bestimmt.

Auf 0,2268 g des trocknen Sulfids entfielen:

Wasser:	0,0409 g
Nickel :	0,1442 g

Der lösliche Anteil betrug:

vor dem Entwässern :	72 %
nach dem Entwässern:	42 %

Angesichts der bedeutenden Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs wurde nunmehr geprüft, ob die Gewichtsdifferenz durchweg als Wasser gerechnet werden darf, oder ob das Chlorcalcium auch von dem als Trockenmittel benutzten Aether etwas festhält. Es zeigte sich denn auch, daß letzteres tatsächlich der Fall ist, Aether mithin zur Trocknung nicht verwendet werden darf.

Dagegen erwies sich Petroläther als durchaus brauchbar.

Die darauf bezüglichen Versuche, die vielleicht von einigem Interesse sind, sollen im folgenden wiedergegeben werden.

ββ) Versuche über das Verhalten von Chlorcalcium gegen Aether und gegen Petroläther.

Es wurden bei den nachfolgenden Versuchen starkwandige U-Röhren benutzt, die mit Gummistopfen und Hahnröhren versehen waren. Zunächst wurde das frisch beschickte Chlorcalciumrohr, mit Stickstoff gefüllt, gewogen, hierauf evakuiert und wieder mit trocknem Stickstoff gefüllt. Es zeigte sich, wie erwartet, keine Gewichtsabnahme. Bei dem Füllen des Rohres mit Stickstoff war es nicht möglich, genau Atmosphärendruck einzuhalten. Es wurde deshalb meistens noch eine zweite Wägung ausgeführt, nachdem durch Oeffnen eines Hahnes ein kurzer Ausgleich mit der Atmosphäre eingetreten war; hierbei traten Differenzen bis zu 1 mg auf.

Chlorcalcium und Aether.

Die Ergebnisse der Versuche über die Absorption von Aetherdampf durch Chlorcalcium sind in der Tabelle 21 enthalten. Es wurden 2 ccm Aether verdunstet, der Dampf in langsamem Strome durch das Chlorcalciumrohr hindurchgesogen und im übrigen verfahren, wie aus der Tabelle 21 ersichtlich.

Tabelle 21.

Vers. Nr.	Dauer des Evakuierens Min.	Gewogen:	Gewicht des $CaCl_2$-Rohres g	Bemerkungen
1	—	mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1740	frisch beschickt
2	60	mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1736	Nachdem der Dampf v. 2 ccm Äther hindurchgesogen worden war
3	60	leer	101,1540	
		mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1950	
4	45	leer	101,1422	
		mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1842	
5	20	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1787	
		mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1784	
6	15	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1762	
		mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1771	
7	30	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1771	
		mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1778	
8	20	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1771	
		mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1777	

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die vom Chlorcalcium zurückgehaltenen Mengen Aether erst nach wiederholtem Evakuieren entfernt werden, und daß das Gewicht selbst dann, wenn es konstant geworden ist, zu hoch gefunden wird. Selbstverständlich war ein Eindringen von Wasserdampf von der benutzten Wasserstrahlpumpe ausgeschlossen. Die bei etwaigen Druckschwankungen zurücktretende Luft mußte erst zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen passieren, gegen die das Chlorcalciumrohr durch eine umgekehrt geschaltete Waschflasche gesichert war. Ein Rücksteigen des Wassers war durch Einschaltung eines Sicherheitsrohres für ein Vakuum von ca. 30 mm unmöglich gemacht. Außerdem war noch ein Manometer vorhanden.

Chlorcalcium und Petroläther.

Zu ganz anderen Resultaten führten gleiche Versuche mit Petroläther, die in Tabelle 22 und 23 zusammengestellt sind. Bei den Versuchen der Tabelle 22 wurde der gewöhnliche Petroläther (spez. Gew. 0,64—0,66, Kahlbaum) benutzt; er wurde, wie der bei den Versuchen der Tabelle 23 benutzte vom Siedepunkt 30°—50° (Kahlbaum), über Natriumdraht getrocknet.

Tabelle 22.

Vers. Nr.	Evakuiert Dauer Min.	Evakuiert b. auf mmHg	Gewogen:	Gewicht des $CaCl_2$-Rohres g	Bemerkungen
1	—	—	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1771	
			mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1771	Nachd. d. Dampf von ca. 3 ccm Petroläther hindurchgesogen u. weitere 15 Minut. evakuiert worden war.
2	15	50	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1806	
			mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1804	
3	15	50	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1771	
			mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1776	
4	20	30	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1771	
			mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1776	
5	15	30	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1782	Abermals 1 ccm Petroläther
			mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1788	
6	20	30	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1760	
			mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1776	

Da der gewöhnliche Petroläther beim Absaugen immer schwerer flüchtige Bestandteile hinterließ, wurde weiterhin ein Petroläther vom Siedepunkt 30°—50° verwandt. Von diesem Aether wurden 10 ccm im Platintiegel im Exsiccator im mäßigen Vakuum (anfänglich 200—150 mm und gegen Ende noch ½ Stunde 50—60 mm) verdunstet. Der hinterlassene Rückstand betrug 0,0004 g. Bei den Versuchen der Tabelle 23 wurde der Dampf von 9 ccm in einer kleinen Mensur verdunstenden Petroläthers durch das gewogene Chlorcalciumrohr hindurchgesogen. Der erste Teil der Tabelle gibt an, in welcher Zeit sich die Aethermengen bei dem angegebenen Vakuum verflüchtigten.

Tabelle 23.

Menge ccm	Zeit Min.	Evakuiert bis mm Hg
1	10	350
1	7	300—250
2	20	250
1	7	230
2	20	200
2	30	200

Vers. Nr.	Evakuiert Dauer Min.	b. auf mmHg	Gewogen:	Gewicht des $CaCl_2$-Rohres g	Bemerkungen
1	—	—	mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1776	Nach Durchsaug. des Dampfes von 9 ccm Petroläther. Nach dem Evakuieren wurde zweimal mit Stickstoff nachgespült.
2	10	150	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1816	
3	15	50	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1777	
			mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1788	
4	25	50	mit Stickstoff (unausgeglichen)	101,1782	
			mit Stickstoff (Druckausgleich)	101,1781	

Nachdem diese Versuche die Unschädlichkeit des Petroläthers bei Wasserbestimmungen dargetan hatten, wurde wieder zur Wasserbestimmung im α-Ni S übergegangen. Petroläther löst absoluten Alkohol in jedem Verhältnis, ist also zur Entfernung des Trockenmittels geeignet.

γγ) Trocknung mit Petroläther.

Bei den nachfolgenden Versuchen wurde der Alkohol durch häufiges Ausziehen mit Petroläther, der über Natrium getrocknet war, entfernt. Die petrolätherfeuchten Präparate wurden unter Kohlendioxyd zum Teil ins gewogene Schiffchen übergeführt, der Petroläther bei vorgelegtem Chlorcalciumrohr abgesogen, dann bei ganz geringem Vakuum unter vorsichtigem Erwärmen das Wasser ausgetrieben, und im übrigen wie bei der ersten Wasserbestimmung (Versuch 1) verfahren. Ein anderer Teil wurde auf Löslichkeit untersucht. Es wurden zwei Versuche ausgeführt.

Versuch 2.

Auf 0,2457 g des trockenen Sulfids wurde gefunden:

Wasser:	0,3400 g
Nickel :	0,1557 g

Lösliches Sulfid war zu 77 % vorhanden gewesen.

Versuch 3.

Ein noch sorgfältiger gewaschenes Präparat ergab folgende Werte:

Auf 0,2226 g trockenes Sulfid:

Wasser:	0,0189
Nickel :	0,1394

Der leichtlösliche Anteil betrug hier:

vor dem Entwässern :	74 %
nach dem Entwässern:	47 %

Aus den sämtlichen Wasserbestimmungen geht hervor, daß kein regelmäßiger Zusammenhang zwischen den Mengen von entwässertem Sulfid und dem gefundenen Wasser besteht. Danach hat es den Anschein, daß es sich nicht um ein Hydrat handelt, sondern daß das α-Ni S nur ein starkes Adsorptionsvermögen für Wasser hat, und daß es dieses selbst beim Behandeln mit absolutem Alkohol nur äußerst schwer abgibt, vielleicht sogar auch etwas Alkohol hartnäckig adsorbiert. Daraus erklären sich wohl auch die großen Differenzen in den gefundenen Mengen Destillat (Wasser + [?] Alkohol). Gegen die Hydratannahme spricht vor allen Dingen die Tatsache, daß nach dem Entwäs-

sern noch eine große Menge α-Ni S vorhanden ist. Selbst ein mit Alkohol 2 Stunden im Stickstoffstrom gekochtes Präparat enthielt noch eine große Menge in kalter Salzsäure lösliches Sulfid, nämlich 37 %.

Trotzdem wurden noch weitere Versuche zur Wasserbestimmung unternommen, und zwar nach der Methode des Zusatzes dritter Stoffe.

β) Indirekte Methode.

Das Nickelsulfid sollte mit einer ziemlich konzentrierten Salzlösung geschüttelt werden, sodaß die ganze Flüssigkeit homogen wurde. Wenn in dem von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag das Gesamtwasser, Nickelsulfid und Salz bestimmt wird, und auch der Salzgehalt der homogenen Flüssigkeit festgestellt ist, sind alle Daten vorhanden, um das Hydratwasser zu berechnen.

$\alpha\alpha$) Versuch mit Natriumthiosulfat.

Ein analysiertes Präparat von vorwiegend α-Ni S (60 %) wurde mit ca. 10 %iger Thiosulfatlösung versetzt und schnell in ein kleines Erlenmeyerkölbchen gegeben, sodaß nur ein geringer Gasraum übrig blieb, der dann mit Stickstoff gefüllt wurde. Das Kölbchen wurde nun 1 Stunde im Schüttelapparat geschüttelt. Hierauf wurde der massive Stopfen abgenommen und durch einen zweifach durchbohrten ersetzt, der mit einem kurzen Gaseinleitungsrohr und mit einem Heberrohr versehen war. Das Heberrohr war unten mit einem kleinen Wattefilter verschlossen und wurde, nachdem die beim Wechseln der Stopfen eingetretene Luft durch Stickstoff verdrängt war, in die Flüssigkeit eingetaucht, und nun durch den Stickstoffstrom ein Teil der Lösung in ein ca. 5 ccm fassendes Präparatengläschen gedrückt, dieses sofort verschlossen und zwecks Kontrollbestimmung ein zweites genau so gefüllt. Nun wurde auch noch die übrige Menge Flüssigkeit, so gut als möglich, herausgedrückt, und der Kolben mit einem Stopfen, mit dem er bereits leer gewogen war, schnell verschlossen und das Gesamtgewicht ermittelt. Nach der Wägung wurde das Sulfid durch Filtrieren von seiner Lösung getrennt und gründlich gewaschen, im Filtrat und in

den Waschwässern das Thiosulfat mit $\frac{n}{100}$-Jodlösung titriert. Da die späteren Waschwässer größere Mengen Jod brauchten, mußte sehr häufig nachgewaschen werden. Schließlich wurde der Jodverbrauch ungefähr konstant. Diese letzten Jodmengen, die als Aequivalent der Eigenlöslichkeit des α-Ni S gelten dürfen, erreichten eine sehr erhebliche Größe. Im ganzen ergaben sich für Filtrat und Waschwässer an verbrauchtem Jod Beträge, deren Schwankungen die für einen sicheren Schluß erforderliche Genauigkeitsgrenze weit überschritten. Hierdurch wurde die Bestimmung des fraglichen Hydratwassers unmöglich, denn der Jodverbrauch erreichte nicht nur den theoretischen für Ni S ohne Wasser, sondern ging sogar darüber hinaus. Diesem Versuch ist also kein Wert beizulegen.

$\beta\beta$) Versuch mit Kochsalz.

Es wurde genau wie bei dem vorhergehenden Versuch verfahren, nur daß statt des Thiosulfats Kochsalz benutzt wurde. Ferner wurde, nachdem die zur Bestimmung des Kochsalzgehalts der Mutterlauge nötigen Mengen herausgenommen worden waren, das Nickelsulfid, um es vollständiger von der Flüssigkeit zu befreien, schnell im Platingoochtiegel bei Vermeidung von Luftzutritt abgesogen, jedoch nur soweit, daß keine Luft hindurchtreten konnte. Das Sulfid wurde nun in ein trocknes Schiffchen gebracht, das in einem Rohr lag und samt diesem und zwei Stopfen gewogen war, und das Gesamtgewicht (Schutzrohr + Stopfen + Ni S + [?] Hydratwasser + anhaftende Kochsalzlösung) festgestellt. Hierauf wurde das Rohr mit dem Schiffchen in ein getrocknetes Glührohr gebracht, das Gesamtwasser im Stickstoffstrom ausgetrieben, im Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen. Der Rückstand von Sulfid und Kochsalz wurde zur Kontrolle gleichfalls gewogen, das Kochsalz herausgelöst und in einer Platinschale, nach Abdampfen des Wassers und schwachem Erhitzen zur Gewichtskonstanz, gewogen. Ganz genau so wurden die Kochsalzbestimmungen in der über dem Sulfid stehenden Lösung ausgeführt.

Das Nickelsulfid wurde mit Bromsalzsäure gelöst, und das Nickel bestimmt, woraus das Gewicht des wasserfreien Sulfids zu berechnen war.

Natriumchloridgehalt der überstehenden Lösung:

Auf 6,7180 g Lösung entfielen 0,6740 g NaCl oder auf 1 g NaCl 8,967 g Wasser.

Auf 5,1307 g Lösung entfielen 0,5148 g NaCl oder auf 1 g NaCl 8,965 g Wasser.

Analyse des Niederschlages:

NiS + NaCl + H_2O =	4,7407 g
NiS + NaCl =	1,0136 g
H_2O indir. =	3,7271 g
H_2O dir. (im Chlorcalciumrohr) gewogen =	3,7228 g

Gefundenes NaCl:	0,4303 g
Hierauf berechnetes H_2O:	3,8583 g
Im Mittel gefunden H_2O:	3,7250 g
Wasser zu wenig gefunden:	0,1333 g

Auch hierbei wird weniger Wasser (oder, was dasselbe ist, mehr gelöster dritter Stoff — hier Kochsalz —) gefunden, als die Theorie für Ni S ohne Hydratwasser verlangt. Es liegt also auch hier, wie bei dem Versuche mit Thiosulfat, offenbar Adsorption des als Zusatz zur Lösung benutzten dritten Stoffes am Nickelsulfid vor. Natürlich ist auch durch diesen Versuch die Hydratfrage nicht entschieden, denn es könnte ein an sich noch größerer, auf der Adsorption beruhender Kochsalzgehalt des feuchten Niederschlages zum Teil schon durch Hydratwasser kompensiert sein.

Immerhin ist es mehr als wahrscheinlich, daß auch dem α-Nickelsulfid die Formel Ni S zuzuschreiben ist, zumal da ja auch nach dem Entwässern noch immer α-Ni S vorhanden ist. Ja, sogar stark geglühte Präparate enthielten immer noch α-Ni S. Jedoch steht fest, daß das α-Ni S mit großer Zähigkeit Wasser adsorbiert und von diesem nur äußerst schwierig zu befreien ist. Von diesem Adsorptionsvermögen zeugt auch ein Versuch, bei dem ein mit Alkohol, dann im Vakuum getrocknetes Präparat offen im Wägeraum aufgestellt und durchschnittlich alle 10 Minuten gewogen wurde. Es zeigte sich hierbei jedesmal eine durchschnittliche Zunahme von 0,7—0,9 mg. Der Durchschnittswert aus der Anfangs- und Endwägung

während 6 Stunden Versuchsdauer betrug 0,8 mg auf 10 Minuten.

g) Versuche über Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit.

Ein Lösungsversuch mit einer und derselben Substanz hatte beim Evakuieren einen höheren Wert für den Gehalt an α-NiS ergeben, als nach der gewöhnlichen Bestimmungsmethode. Es lag daher die Vermutung nahe, daß schon während der Auflösung eine Umwandlung des α-NiS ins β- resp. γ-NiS vor sich gehe, und daß diese Umwandlung verhindert oder doch beschränkt werde, wenn der entstehende Schwefelwasserstoff durch Auspumpen entfernt wird. Daher sollten Versuche mit einem Lösungsmittel vorgenommen werden, das zwar das Sulfid auflöst, aber dabei keinen Schwefelwasserstoff entwickelt.

Als Lösungsmittel wurde Ammoniumpersulfat gewählt. Hier kommt es aber nicht zu einem Gleichgewicht, während ein solches beim Behandeln von β-Ni S mit kalter und γ-Ni S mit heißer Säure allerdings wohl anzunehmen ist. Bei α-Ni S ist unter mäßigem Druck freilich kein Lösungsgleichgewicht des festen Stoffes mit starker Säure möglich. Bei den Versuchen mit Persulfat konnte es sich nun durchweg nur um Bestimmung von Lösungsgeschwindigkeiten handeln.

Es zeigte sich, daß sich α-Ni S sehr rasch schon in 0,1 m-n-Persulfat löst. Daher blieb nur noch die Lösungsgeschwindigkeit von β-NiS festzustellen. Diese zeigte sich aber so klein, daß sie zwar eine scharfe Trennung von α- und β-NiS zu gestatten schien, dagegen für eine Trennung von β- und γ-NiS praktisch nicht brauchbar war.

Für die Trennung von β- und γ-Ni S war anscheinend eine alkalische Persulfatlösung gut geeignet, die das γ-Sulfid nur relativ langsam löste. Es wurde, um stets unter vergleichbaren Bedingungen zu arbeiten, eine an Borax und Borsäure gesättigte Lösung verwandt. Die Versuche wurden derart angestellt, daß das Sulfid mit den in den Tabellen angegebenen Lösungen in Stöpselflaschen geschüttelt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde eine bestimmte Menge Flüssigkeit

herausgenommen und deren Nickelgehalt festgestellt. Es war nicht nötig, das Persulfat vor der Elektrolyse zu entfernen, da es sich dabei als unschädlich erwies. Allerdings verlängerte es die Elektrolyse je nach seiner Menge um einige Zeit. Die Elektrolyse ging in der Weise vor sich, daß zunächst entgegen dem Verhalten bei Abwesenheit von Persulfat an der Kathode keine Gasentwicklung auftrat, und die Lösung ihre blaue Farbe unverändert beibehielt; erst nach Verbrauch des Persulfats nahm die Elektrolyse ihren gewöhnlichen Verlauf.

Es seien im folgenden zwei Elektroanalysen angeführt, bei denen 25 ccm 1 m-n-Persulfat zugesetzt war, während bei den späteren Analysen im Höchstfalle 10 ccm zugegen waren. Es wurde gefunden:

1) 0,0816
2) 0,0816 } statt 0,0815 g Ni .

Von einer Störung der Elektrolyse durch Persulfat kann somit keine Rede sein.

Versuche mit schwach saurer Persulfatlösung.

Zunächst sei über die Versuche mit schwach saurer Ammoniumpersulfatlösung berichtet. Die Lösungen, die aus neutralem Ammoniumpersulfat hergestellt wurden, zeigten von vornherein schwach saure Reaktion. Die damit angestellten Versuche zeigten zwar beim Steigen der Temperatur einen geringen Anstieg der Lösungsgeschwindigkeiten; doch ließen gleichzeitig angesetzte Versuche eine schöne Uebereinstimmung erkennen. Merkwürdig ist hier jedoch, daß die Konzentration des Reagens in weiten Grenzen verändert werden kann, ohne daß die Lösungsgeschwindigkeit sich ändert. So lösen 0,1 m-n- und 1 m-n-Lösungen wider Erwarten gleich schnell; nur in dem ersten Auszug mit der 1 m-n-Lösung war eine größere Nickelmenge enthalten. Diese Störung konnte aber beseitigt werden, wenn die Persulfatlösung kurze Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, oder wenn ihr eine Spur freier Säure zugesetzt wurde. Die im folgenden angegebenen Versuche wurden mit α-NiS-freien Präparaten angestellt.

Tabelle 24.

Schwach saure Persulfatlösung.
Lösungsgeschwindigkeit von β-NiS (γ-NiS-haltig).

Probe Nr.	Persulfatkonzentration m-n	Versuchsdauer Std.	Volum ccm	Nickel gel. im angegeb. Volum pro Std. mg	Temperatur
1	0,1	$3^1/_2$	50	0,23	9^0-10^0
2	0,1	$8^1/_3$	50	0,24	
3	1	3	50	0,26	
1	0,1	8	50	0,30	10^0-12^0
2	1	$5^1/_2$	50	0,36	
1	0,1	9	25	0,46	13^0-15^0
2a	1	5	25	0,44	
2b	1	4	25	0,44	

Tabelle 25.

Schwach alkalische (bzw. praktisch neutrale) Persulfatlösung.
Lösungsgeschwindigkeit von γ-Ni S (β-frei).

Probe Nr.	Persulfatkonzentration m-n	Versuchsdauer Std.	Volum ccm	Nickel gel. im angegeb. Volum pro Std. mg	Temperatur
1	0,1	7	25	1,5	13^0-15^0
2	0,1	4	25	1,6	
3	0,1	1	25	1,3	
4	1	1	25	22	
5	Nach der 2. Stunde war alles gelöst.			31,5	

In 0,1 m-n mit Borax und Borsäure gesättigter Persulfatlösung zeigt also γ-NiS noch eine mäßige Lösungsgeschwindigkeit, während 1 m-n-Persulfat sehr rasch löst. In Abwesenheit starker Säuren haben wir also das zu erwartende Verhalten: Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Lösungsmittels.

Versuche, diese Resultate zur Trennung von β- und γ-NiS zu verwerten, führten jedoch nicht zu brauchbaren Ergebnissen. Es traten dabei derartige Störungen auf, daß jede klare Uebersicht fehlte. Die Schwierigkeiten wurden eben dadurch bewirkt, daß es sich hier entgegen den Vorversuchen um die Auflösung

größerer Mengen Sulfid handelte, wodurch natürlich die Konzentration der Persulfatlösungen stark geändert wurde. Da aber in alkalischer Persulfatlösung die Lösungsgeschwindigkeit mit der Persulfatkonzentration stark fällt, war von diesen Werten nicht viel zu erwarten. Wäre dagegen von größeren Mengen Lösungsmittel ausgegangen worden, so wären zwar diese Störungen vermieden worden, jedoch hätten sich daraus Unsicherheiten ergeben, daß sich gleichzeitig zu große absolute Mengen vom γ-Sulfid lösten.

Größere Genauigkeit wurde hingegen von den Bestimmungen des α-Ni S durch schwach saure Persulfatlösung erwartet, da hier die Konzentration des Persulfats ohne Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit des β-NiS ist, wenigstens in Lösungen mit Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 m-n. Aber selbst hier zeigten sich starke Störungen, die vermutlich dadurch hervorgerufen wurden, daß das Sulfid von dem bei der Reaktion gebildeten Schwefel eingeschlossen wurde. Besondere Versuche zeigten nämlich, daß die Auflösung von α-NiS durch Persulfat im wesentlichen ein Ionenprozeß sein muß, den man etwa durch die Gleichung darstellen kann:

$$Ni'' + S'' + S_2O_8'' \longrightarrow Ni'' + 2SO_4'' + S \quad .$$

Diese Gleichung würde die Tatsache erklären, daß nach der Auflösung des α-Sulfids nur relativ wenig freie Säure vorhanden ist, die vielleicht durch eine sekundäre Oxydation des freien Schwefels zu Schwefelsäure gebildet wird.

Die Versuche mit gemischten Nickelsulfidpräparaten nach der Persulfatmethode seien hier wegen ihrer Ungenauigkeiten gar nicht angeführt; dagegen sollen die zur Kontrolle parallel geführten Versuche mit Salzsäure erwähnt werden, da sie die schon früher mitgeteilten ergänzen und erweitern. Die dazu verwandten Präparate waren unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen hergestellt.

Das Präparat von Tabelle 26 war mit frischem, primärem Natriumsulfid aus überschüssiger Nickelchloridlösung durch rasches Zugeben zu der letzteren gefällt worden. Das gewaschene Sulfid wurde mit 100 ccm mit Schwefelwasserstoff gesättigter 2n-Salzsäure während der angegebenen Zeit im Schüttelapparat extrahiert, und weitere kalte Auszüge auf die gleiche Weise

gemacht. Die heißen Auszüge wurden genau wie früher erhalten.

Tabelle 26.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt	½	0,1600	69,39	α 69,39
2	100	„	½	0,0051	2,21	
3	100	heiß	¾	0,0539	23,37	β 25,58
4	100	„	¾	0,0016	0,69	
5	Rückstand			0,0100	4,34	γ 5,03
			Summe:	0,2306		

Tabelle 27 enthält die Versuche zur Bestimmung der Anteile der 3 Sulfide in einem aus 0,5n-Acetatlösung mit Schwefelwasserstoff kalt gefällten Präparat. Die Analyse wurde genau wie bei dem vorhergehenden Präparat ausgeführt.

Tabelle 27.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	½	0,0589	18,10	α 23,17
2	100	„	½	0,0165	5,07	
3	100	heiß	¾	0,1320	40,58	β 40,58
4	100	„	¾	0,0008	0,25	
5	Rückstand			0,1171	36,00	γ 36,25
			Summe:	0,3253		

Die Resultate, die mit einem heiß aus stark ammoniakalischer Lösung gefällten und ½ Stunde im Schwefelwasserstoffstrom gekochten Präparat erzielt wurden, finden sich in Tabelle 28.

Tabelle 28.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Min.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt	½	0,0252	8,49	α 8,49
2	100	„	½	0,0030	1,01	
3	100	„	1	0,0046	1,55	
4	100	heiß	¾	0,0672	22,65	
5	100	„	¾	0,0207	6,98	β 39,00
6	100	„	¾	0,0089	3,00	
7	100	„	¾	0,0113	3,81	
8	Rückstand			0,1558	52,51	γ 52,51
			Summe:	0,2967		

Ein mit primärem Natriumsulfid aus überschüssiger Nickelchloridlösung gefälltes Präparat wurde nach dem Waschen mit 100 ccm Alkohol 2 Stunden im Stickstoffstrom lebhaft gekocht (Tabelle 29).

Tabelle 29.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Min.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1*	150	kalt	1/2	0,1171	37,20	α 37,20
2*	150	„	1/2	0,0065	2,07	
3*	100	„	1/2	0,0057	1,81	
4	100	heiß	3/4	0,0901	28,62	β 38,21
5	100	„	3/4	0,0121	3,84	
6	100	„	3/4	0,0059	1,87	
7	100	„	3/4	0,0033	1,05	
8	Rückstand			0,0741	23,54	γ 24,59
			Summe:	0,3148		

Hier wie beim vorhergehenden Präparat tritt zum erstenmal die Erscheinung auf, daß die Werte des 2., 3. usw. heißen Säureauszuges nicht sogleich auf den Normalwert von 0,0008—0,0020 g herabsinken.

In der folgenden Tabelle 30 handelt es sich um ein mit primärem Natriumsulfid gefälltes Präparat, das nach dem Auswaschen 5 Stunden mit ausgekochtem Wasser im Stickstoffstrom zu lebhaftem Sieden erhitzt wurde.

Tabelle 30.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	1	0,1008	44,66	
2	100	„	1 1/2	0,0192	8,51	α 58,09
3	100	„	14 1/2	0,0111	4,92	
4	100	heiß	3/4	0,0504**	22,33	β 27,91
5	100	„	1	0,0126	5,58	
6	Rückstand			0,0316	14,00	γ 14,00
			Summe:	0,2257		

Schließlich wurde noch ein mit frischem, primärem Ammoniumsulfid gefälltes Präparat analysiert. Die Ergebnisse gibt Tabelle 31 wieder.

* Im Vakuum.
** Schon vor dem Sieden Auflösung unter Gasentwicklung.

Tabelle 31.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	150	kalt	1	0,2382	79,80	α 79,80
2	100	„	1	0,0042	1,41	β 17,72
3	100	heiß	¾	0,0487	16,31	
4	100	„	1¼	0,0009	0,30	γ 2,48
5	Rückstand			0,0065	2,18	
			Summe:	0,2985		

Dieses Präparat weist einen außerordentlich hohen Betrag an α-Ni S auf.

IV. Die Umwandlung der Niederschläge.

a) Nachweis der Umwandlung.

α) Umwandlung von β-NiS in γ-NiS.

Bei der Analyse eines Präparates von β- und γ-Ni S wurde, wie an jener Stelle (S. 41) erwähnt, beobachtet, daß zwei gleiche Bestimmungen zur Ermittlung der beiderseitigen Sulfidanteile durchaus verschiedene Werte gaben. Auch ein dritter Versuch gab einen Wert, der sich mit keinem der beiden anderen deckte. Die Versuche sind in Tabelle 32 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 32.

	Nr. 1*	2	3		Nr. 1	2	3
1. Auszug heiß	0,0861	0,0825	0,1048	% β	70,98	56,31	73,03
2. „ „	0,0014	0,0020	0,0004				
Rückstand	0,0338	0,0620	0,0383	% γ	29,02	43,69	26,97

Diese Tatsache ist kaum anders zu erklären, als daß der Auflösung eine Umwandlung parallel gegangen ist, die in den drei Fällen verschieden schnell erfolgte.

Diese Umwandlung ist anscheinend stark von Zufälligkeiten abhängig, bezw. von Bedingungen unbekannter Art, die nicht konstant gehalten worden waren (oder auch nicht konstant zu halten sind), sodaß die

* 1 wurde im Stickstoffstrom, 2 und 3 im Schwefelwasserstoffstrom ausgeführt.

Umwandlung nie in gleicher Weise verwirklicht werden konnte. Da nun die Salzsäure einen großen Teil des β-NiS vor der vermuteten Umwandlung ins γ-NiS löst, wurden die Umwandlungsbedingungen unter Verwendung einer schwächeren Säure studiert, und hier zeigte sich, daß die angenommene Umwandlung tatsächlich erfolgt, und daß ihre Geschwindigkeit von der $H^{\cdot}$-Konzentration stark abhängig ist. Es wurde das gleiche Präparat einmal mit 2n-Essigsäure allein, das anderemal mit Essigsäure + Natriumacetat (an ersterer 0,8n, an letzterem 0,5n) im Schwefelwasserstoffstrom gekocht. Im ersteren Fall war die Umwandlung bereits nach 3 Stunden, im zweiten erst nach 6 Stunden vollendet. Die Menge Gemisch β- + γ-NiS betrug in beiden Fällen ca. 0,3 g. Die Beendigung der Umwandlung wurde daran erkannt, daß die in kochender 2n-Salzsäure gelöste Menge Nickel der Löslichkeit des γ-Ni S entsprach, mithin β-Ni S nicht mehr vorhanden sein konnte. Uebrigens zeigte es sich, daß die Umwandlung von β-Ni S in γ-Ni S auch beim Kochen mit Essigsäure im Stickstoffstrom vor sich geht, denn es konnte in 0,3 g Gemisch, das 4 Stunden im Stickstoffstrom gekocht worden war, kein β-Ni S mehr nachgewiesen werden.

Nach alledem war zu erwarten, daß aus heißer 2n-Essigsäure nur γ-NiS ausfallen würde. Ein Versuch (Tabelle 33) zeigte jedoch, daß das gefällte Präparat vorwiegend aus β-Ni S neben kleinen Mengen γ-NiS bestand; ebenso waren bei den Präparaten, die aus heißer Acetatlösung gefällt worden waren, noch große Mengen β-Sulfid vorhanden.

Tabelle 33.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt	½	0,0038*	0,56	β 93,47
2	100	heiß	¾	0,6307	92,91	
3	100	„	½	0,0029	0,43	γ 6,53
4	Rückstand			0,0414	6,10	
				Summe: 0,6788		

Das ist wohl so zu erklären: β-Ni S kann ja aus essigsauren bzw. noch mit Natriumacetat versetzten

* Im Vakuum.

Lösungen an sich ausfallen. Allerdings erleidet es durch diese Reagentien in der Hitze eine Umwandlung in γ-Ni S. Diese verläuft aber so langsam, daß primär das weniger stabile Produkt, nämlich β-Ni S, auftritt.

β) Umwandlung von α-NiS in β-NiS (bzw. β-Ni S und γ-Ni S).

Ob eine Umwandlung von α-Ni S bei Abschluß der Luft in Gegenwart von Natrium- oder Ammoniumsulfid, Nickelsalz, Natriumacetat ohne Essigsäure, ja selbst von reinem Wasser oder Alkohol überhaupt statthat, ließ sich nicht mit Sicherheit feststellen. Wenn sie jedoch erfolgt, so geht sie jedenfalls sehr langsam vor sich. Dagegen wurde zweifellos erwiesen, daß α-Ni S sich auch unter Luftabschluß in Berührung mit schwach sauren Flüssigkeiten (H_2S-gesättigter verdünnter Essigsäure) sowie auch unter Ammoniak in die schwerer löslichen Formen umwandelt. Das ergibt sich aus den folgenden Versuchen:

Ein frisch gefälltes Präparat, das vorwiegend aus α-Ni S (79,01 %) bestand, wurde folgenden Bedingungen unterworfen:

In einer Probe wurden die ursprünglich vorhandenen Anteile der drei Modifikationen festgestellt (Tabelle 34).

Tabelle 34.

Grundversuch mit dem unveränderten Ausgangspräparat.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt*	3/4	0,1667	79,01	α 79,01
2	100	„	1/2	0,0046	2,18	β+γ 20,99
3	Rückstand			0,0397**	18,81	
			Summe:	0,2110		

Ein zweiter Teil wurde unter Luftabschluß (H_2S-Atmosphäre) mit 100 ccm 0,2n-Essigsäure 7 Stunden geschüttelt und nach dreitägigem Stehen untersucht. Die Essigsäure war vorher mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden. Da ein Filtrieren unmöglich war, weil

* Im Vakuum.

** β- und γ-Ni S wurden nicht getrennt bestimmt.

das Sulfid kolloid durchs Filter ging, wurde die gleiche Menge 4n-Salzsäure zugesetzt und analysiert. Es war kein in der Kälte lösliches (α-)Sulfid mehr vorhanden (Tabelle 35).

Tabelle 35.
Mit H_2S-gesättigter Essigsäure geschüttelt.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	200	kalt	½	0,0044	4,39	β 93,81
2	100	heiß	½	0,0896	89,42	
3	Rückstand			0,0062	6,19	γ 6,19
			Summe:	0,1002		

Der Rest des Präparats wurde unter Luftabschluß (N_2-Atmosphäre) mit 100 ccm ca. 15 prozentigem Ammoniak 7 Stunden geschüttelt, filtriert, und im Rückstand die Löslichkeit bestimmt. Auch hier zeigte sich eine Umwandlung von α- in β-Ni S, wenngleich auch noch α-Ni S vorhanden war. Außerdem war eine große Menge Sulfid in dem Ammoniak gelöst, was auch an der Blaufärbung der Flüssigkeit zu erkennen war (Tabelle 36).

Tabelle 36.
Mit NH_3-Wasser geschüttelt.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt	½	0,0263	17,82	α 17,82
2	100	heiß	¾	0,0678	45,93	β 45,93
3	Rückstand			0,0077	5,22	γ 5,22
Im Ammoniak gelöst				0,0458	31,03	α? 31,03
			Summe:	0,1476		

Es zeigte sich also, daß lösende Agentien, wie verdünnte Säure oder Ammoniak, die Umwandlung von α-Ni S in die schwerer löslichen Modifikationen begünstigen; und zwar besteht die Veränderung der Niederschläge nicht etwa in einer relativen Anreicherung der schwerlöslichen Formen, indem das α-NiS einfach herausgelöst wird, sondern es findet eine absolute Vermehrung des Gehalts an β- und γ-Ni S statt. Das geht mit aller Deutlichkeit aus den Zahlen der Tabellen 34 bis 36 hervor. Wir werden also mit zwingender Not-

wendigkeit zu dem Schlusse geführt, daß es sich hier um eine wirkliche Umwandlung des α-Ni S in die schwerer löslichen Formen unter Mitwirkung der angewandten Agentien handelt. Das darf wohl als Hinweis darauf gedeutet werden, daß sich die Umwandlung hier im wesentlichen durch den Lösungszustand hindurch vollzieht.

Da dem α-Ni S nun auch eine bestimmte, sogar nicht allzu geringe Löslichkeit in reinem Wasser zukommt, so muß man mit Thiel und Ohl[19]) annehmen, daß auch bei Luftabschluß unter reinem Wasser eine Umwandlung des leichtlöslichen Nickelsulfids ins schwerlösliche vor sich gehen muß, wenn das Löslichkeitsprodukt des α-NiS, was nun wohl keinem Zweifel mehr unterliegt, wirklich bedeutend größer ist als das des β- resp. γ-NiS. Aus den Ergebnissen der Dauerversuche (S. 32—34) läßt sich freilich kein Schluß auf Eintreten oder Ausbleiben einer solchen Umwandlung ziehen, weil die ursprüngliche Zusammensetzung der Präparate nicht ermittelt worden war. Immerhin ist der Gehalt an α-NiS zum Teil auffallend gering (Tabelle 14). Es wird also auch hier eine Umwandlung, die durch die Lösung hindurch möglich erscheint, anzunehmen sein. Es fragt sich nur, wie schnell sie erfolgen kann.

Eine weitere Frage ist, ob die Umwandlung auch in trocknem Zustande vor sich geht. Ihre sichere Beantwortung ist vorderhand nicht möglich. Doch zeigten stärker erhitzte Präparate von α- + β- + γ-Ni S eine Verminderung des α-Gehaltes, wie gelegentlich der Wasserbestimmungen (S. 43 und 47) gefunden wurde.

b) Theorie der Löslichkeitsabnahme von frisch gefälltem Nickelsulfid bei Gegenwart von Luft.

Wie aus den zahlreichen Versuchen und besonders den Dauerversuchen (Tabelle 13—16) deutlich hervorgeht, hat unter Stickstoff bei Abwesenheit typisch umwandelnder Reagentien (s. vorigen Abschnitt) keine auffällige Umwandlung von α-NiS in β- resp. γ-NiS statt. Es ist also für die bei den Versuchen in Gegenwart von Luft beobachtete Erscheinung einzig und

[19]) Z. f. anorg. Chem. **61**, 411 (1909).

allein der Sauerstoff der Luft verantwortlich zu machen. Es fragt sich nun, wie man sich diese Umwandlung vorzustellen hat.

Aus der Literatur wie aus den bei den Schwefelbestimmungen gemachten Beobachtungen ist ersichtlich, daß das frischgefällte Sulfid sich äußerst leicht oxydiert. Diese Oxydation kann sogar sehr heftig erfolgen, wie in zwei Fällen beobachtet wurde. Das einemal handelte es sich um ein Präparat von vorwiegend α-NiS, das, mit Alkohol und Aether getrocknet, im starken Vakuum aufgehoben wurde. Als in den Exsiccator Luft eingelassen wurde, erwärmte sich das Präparat infolge von Oxydation so sehr, daß sich das Filter, auf dem es in dünner Schicht ausgebreitet lag, entzündete. Es trat ein starker Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Im anderen Fall war ein α-Sulfid-Präparat unter Erwärmen auf dem Wasserbade bei gleichzeitigem Evakuieren möglichst von dem ihm anhaftenden Wasser befreit worden. Als der Kolben nun geöffnet wurde, erfolgte sehr heftige Erwärmung, und es war nun ein intensiver Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmbar.

Die Oxydation des α-NiS führt in der Hauptsache zum Hydroxyd bzw. zu basischem Salz und in geringem Umfange auch zum Sulfat. Daher beruht die Oxydation im wesentlichen wohl auf einem Ionenprozeß, indem der Sauerstoff der Luft sich auf Kosten des Schwefels ionisiert:

$$2Ni^{\cdot\cdot} + 2S'' + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Ni^{\cdot\cdot} + 2O'' + 2S + 2H_2O \rightarrow$$
$$2Ni^{\cdot\cdot} + 4OH' + 2S \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2S \ .$$

Die von C l e r m o n t gefundene Zusammensetzung von Präparaten, die in dünner Schicht dem Einflusse des Luftsauerstoffs ausgesetzt worden waren, ist, wie es scheint, mehr zufällig; denn er hat erst das lösliche Nickelsalz durch Auskochen mit Wasser entfernt und dann für den Rückstand eine Zusammensetzung nach der Formel $NiSO_4 . 6\,NiO$ nachgewiesen. Bei Präparaten, die er unter einer mehrere cm dicken Schicht von Wasser der Oxydation ausgesetzt hat, erhielt er sehr schwankende Resultate. Es ist möglich, daß das Nickelsulfat erst einer sekundären Oxydation des ausgeschiedenen Schwefels (vielleicht unter Mitwirkung der Reaktionswärme) seine Entstehung verdankt; denn

auch Schwefel in feiner Verteilung oxydiert sich an der Luft, und vermutlich noch rascher in feuchtem Zustande.

Möge die Oxydation jedoch erfolgen wie sie will, soviel steht fest, daß sich in der Lösung während der Oxydation Nickelion nur in sehr geringer Konzentration vorfinden kann, da die Oxydation nur allmählich von statten geht. Bei den Versuchen der Tabellen 5, 6a und 6b enthält die Fällungsflüssigkeit nach der Bildung von NiS freien Schwefelwasserstoff, und dieser könnte nun mit dem vorhandenen Ni¨ unter Bildung von β- resp. γ-NiS reagieren. Es ist natürlich der Beweis zu erbringen, daß tatsächlich bei sehr geringer Ni¨-Konzentration mit Schwefelwasserstoff schwerlösliches Sulfid entsteht. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche angestellt:

Zunächst wurde die Umwandlung durch den Luftsauerstoff noch einmal an einem Präparat bekannter Zusammensetzung als Ausgangssubstanz studiert. Ein Teil des Präparates, das auch zu den Versuchen der Tabellen 34—36 diente, dessen ursprünglicher Gehalt an den drei Modifikationen also bekannt war, wurde in Berührung mit Schwefelwasserstoffwasser der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt. Es wurde mit 150 ccm Schwefelwasserstoffwasser übergossen und mit Hilfe der bei den Versuchen der Tabellen 5—6b verwandten Rührvorrichtung unter Luftzutritt 15 Minuten lang energisch gerührt. Darauf wurde die Flüssigkeit wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt, nochmals 15 Minuten lang gerührt, und diese Operation noch einmal wiederholt Das so resultierende Präparat wurde der Löslichkeitsbestimmung unterworfen, und es zeigte sich, daß sich das α-NiS, g e n a u wie bei den Versuchen der Tabellen 5—6b, sehr stark vermindert hatte. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 37 zusammengestellt.

Tabelle 37.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes Nickel g	%	Anteile der 3 Sulfide %
1	400	kalt	3/4	0,1041	26,86	α 31,17
2	200	„	3/4	0,0167	4,31	
3	100	heiß	1	0 2380	61,40	β 61,40
4	Rückstand			0,0288	7,43	γ 7,43
			Summe:	0,3876		

Wir sehen also, daß der Luftsauerstoff in Gegenwart von Schwefelwasserstoff eine ganz auffällige Vermehrung der schwerer löslichen Anteile, und zwar auf Kosten des α-NiS, bewirkt. Das steht vollkommen in Uebereinstimmung mit dem Befund aus den ersten noch primitiven Versuchsreihen von Seite 18—21.

Weiterhin wurde versucht, ob Schwefelwasserstoff mit einer geeigneten schwerlöslichen Nickelverbindung tatsächlich schwerlösliches Sulfid bildet. Zu diesem Zweck wurde Wasser, das fein aufgeschlämmtes Nickelcarbonat enthielt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, 3 Stunden bei Luftabschluß (H_2S-Atmosphäre) geschüttelt und nach abermaliger Sättigung weitere 3 Stunden im Schüttelapparat behandelt. Auch hier lag das Sulfid in einer Form vor, die das Filtrieren unmöglich machte; es wurde deshalb das gleiche Volum 4n-Salzsäure zugesetzt, und wie üblich die Bestimmung der verschiedenen Anteile ausgeführt (Tabelle 38).

Tabelle 38.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	300	kalt	½	0,0446	10,59	α 13,77
2	100	„	½	0,0134	3,18	
3	100	heiß	¾	0,1655	39,28	β 39,28
4	Rückstand			0,1978	46,95	γ 46,95
			Summe:	0,4213		

Auch dieser Versuch spricht also zugunsten der angenommenen Theorie, wiewohl das Präparat immer noch etwas α-NiS zu enthalten scheint.

Wenn auch bei dem Präparat der Tabelle 38 natürlich noch Einschlüsse von nicht umgewandeltem Carbonat vorhanden gewesen sein können, das als α-NiS gerechnete Leichtlösliche mithin zum Teil oder ganz wegfallen würde, so ist doch die Erscheinung, daß gelegentlich das α-NiS sich nur sehr langsam und unvollständig ausziehen läßt, und die Auszüge mit kalter Säure (wie auch beim Präparat der Tabelle 38) keinen scharfen Abfall zeigen, auch sonst schon bei sicherlich reinen Sulfidpräparaten des öfteren beobachtet worden. An jenen Stellen wurde auf eine spätere Erklärung verwiesen.

Wenn auch zur Trennung des α-NiS vom Schwerlöslichen häufig die Methode des Evakuierens angewandt wurde, wobei ja an sich mehr β-NiS in Lösung gehen könnte, so kann dies doch nicht der eigentliche Grund der Erscheinung sein; denn einmal tritt sie auch dann sehr häufig auf, wenn die Auszüge durch Schütteln mit der Salzsäure unter gewöhnlichem Druck hergestellt wurden, und andererseits sind unter den „im Vakuum" erhaltenen Werten zahlreiche, die mit den durch Schütteln unter gewöhnlichem Druck gefundenen übereinstimmen.

Die Erklärung ist nun wohl darin zu suchen, daß das α-NiS zum Teil von dem sekundär gebildeten β- resp. γ-NiS eingeschlossen wird. Eine solche Umhüllung ist sehr wahrscheinlich, wenn, wie wir mit gutem Grunde annehmen können, die Umwandlung durch die Lösung hindurch, d. h. also von der Oberfläche des α-NiS her, erfolgt. Unsere Erklärung findet eine Stütze darin, daß gerade bei solchen Versuchen, bei denen eine nachträgliche Umwandlung des α-NiS bewirkt werden sollte (und auch bewirkt wurde, wie z. B. im Versuch der Tabelle 37), die genannte Erscheinung beobachtet wurde. Es trat dort fast nie die scharfe Grenze zwischen dem α- und β-NiS auf, wie in normalen Fällen.

Die im vorstehenden besprochene Unsicherheit, ob tatsächlich auch noch α-NiS vorhanden ist, fällt nun aber vollkommen weg, wenn man die mit Schwefelwasserstoff zu fällende $Ni^{\cdot\cdot}$-arme Lösung nicht durch Sättigung mit einer schwerlöslichen Nickelverbindung herstellt, sondern die homogene Lösung eines geeigneten Komplexsalzes anwendet. Dazu ist eine Tartratlösung brauchbar. Wie weiter unten zu besprechende Versuche (Tabelle 40 und 41) ergaben, fällt zwar aus einer alkalischen Lösung des Nickeltartratkomplexes noch ziemlich viel α-NiS mit aus, dagegen liefert eine essigsaure Lösung desselben Komplexes mit Schwefelwasserstoff lediglich β- und γ-NiS. Hier haben wir also offenbar Bedingungen, welche der Bildung des α-NiS ungünstig sind und nur noch die Fällung der schwerer löslichen Modifikationen gestatten; das heißt aber, daß sich β- und γ-NiS auch dann (bzw. frei von α-NiS nur dann) bilden, wenn die $Ni^{\cdot\cdot}$- und $S^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen nicht mehr zur Ueberschreitung des höheren Löslichkeitsproduktes des α-NiS

ausreichen. Wir dürfen also aus den erwähnten Versuchen den Schluß ziehen, daß β- und γ-Ni S dann entstehen, wenn $Ni^{\cdot\cdot}$ und $S^{''}$ in sehr kleinen Konzentrationen auf einander einwirken (oder wenn wenigstens eine von ihnen so klein ist, daß das Löslichkeitsprodukt von α-Ni S nicht erreicht wird). Diese Verhältnisse liegen aber vor, wenn das durch die Luftoxydation von α-Ni S gebildete Hydroxyd oder basische Salz mit überschüssigem Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid in Reaktion tritt. β- und γ-Ni S sind also in diesem Falle Produkte einer sekundären Reaktion. Daß die Umwandlung von α-NiS in die schwerer löslichen Formen an der Luft reichlicher erfolgt, wenn ein Ueberschuß von Nickelsalz als wenn ein solcher von Alkalisulfid zugegen ist (vergleiche die Ergebnisse der Tabellen 6a und 6b), läßt sich nun wohl ungezwungen entweder so erklären, daß das Alkalisulfid selbst einen Teil des Luftsauerstoffs beansprucht und daher das α-NiS vor der Oxydation in gewissem Grade schützt, mithin, weil nach den vorliegenden Erfahrungen die Oxydation des α-NiS Vorbedingung der relativ raschen Umwandlung an der Luft ist, die Umwandlung an der Luft verlangsamen muß. Oder aber es entsteht, was wahrscheinlicher ist, bei Gegenwart überschüssigen Alkalisulfids wegen der höheren $S^{''}$-Konzentration auch sekundär immer noch etwas α-NiS mit (vergl. die alkalische Tartratlösung), während bei Nickelsalzüberschuß die vom H_2S gelieferte $S^{''}$-Konzentration so klein ist, daß das Löslichkeitsprodukt des α-NiS bei der sekundären Fällung nicht mehr erreicht wird (vergl. die saure Tartratlösung).

V. Theoretisches.

a) Ueber die Fällbarkeit der drei Nickelsulfide.

Aus den Schwierigkeiten, die es bereitet, Nickelsulfid zu fällen, welches kein α-Ni S enthält, geht deutlich hervor, daß unter sämtlichen in der analytischen Praxis am meisten gebräuchlichen Fällungsmethoden eine Fällung von α-Ni S kaum zu vermeiden ist. Mit anderen Worten: die $Ni^{\cdot\cdot}$- und $S^{''}$-Konzentrationen haben in allen diesen Fällen einen solchen Wert, daß das Löslichkeitsprodukt des α-NiS mehr

oder weniger stark überschritten wird, und α-NiS ausfällt. In dem Maße, wie nun das Produkt dieser Konzentrationen dem Löslichkeitsprodukte des α-NiS näher kommt, werden gleichzeitig immer größere Mengen β- resp γ-NiS mit ausfallen.

In saurer Lösung wird das Löslichkeitsprodukt des α-Ni S noch erreicht bei einer Konzentration an $H^{\cdot}$, wie sie eine 2n-Essigsäure liefert. Die 2n-Essigsäure hat nun ungefähr eine Konzentration von 0,01n-$H^{\cdot}$; nicht viel oberhalb dieser $H^{\cdot}$-Konzentration endet auch die Kurve, die die Lösungsgeschwindigkeit des α-NiS in starken Säuren verschiedener Konzentration wiedergibt (Figur 1). Das aus einer für Essigsäure zweifach normalen Nickelacetatlösung kalt gefällte Sulfid zeigte folgende Zusammensetzung (Tabelle 39).

Tabelle 39.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt*	1/4	0,0590	13,71	α 13,71
2	100	„	1/2	0,0043	1,00	β 59,15
3	100	heiß	3/4	0,2503	58,15	
4	Rückstand			0,1168	27,14	γ 27,14
			Summe:	0,4304		

Die Fällung von β-NiS allein (ohne α-NiS) wird nur dann eintreten können, wenn die beiderseitigen Ionenkonzentrationen ($Ni^{\cdot\cdot}$ und $S^{''}$) nicht mehr zur Ueberschreitung des Löslichkeitsprodukts vom α-NiS ausreichen. Das ist unter den Fällungsbedingungen der analytischen Praxis wohl kaum jemals der Fall; denn selbst aus einer stark tartrathaltigen Nickelsalzlösung, aus der weder Hydroxyd noch Carbonat fällbar sind, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff noch α-NiS in ziemlicher Menge gefällt (Tabelle 40). Der Versuch wurde derart ausgeführt, daß Nickelchloridlösung mit soviel Natriumtartrat versetzt wurde, daß weder durch Natriumhydroxyd noch -carbonat Nickel fällbar war. Nachdem noch Natronlauge in starkem Ueberschuß zugegeben worden war, wurde im Schwefelwasserstoffstrom gefällt. Die nicht filtrierbare, zum Teil kolloide Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, sofort filtriert, gewaschen und wie gewöhnlich

* Im Vakuum.

analysiert. Auch bei einem weiteren genau so gefällten Präparat zeigte sich noch α-Sulfid, was jedoch nur qualitativ an der Grünfärbung des ersten Salzsäureauszuges erkannt wurde.

Tabelle 40.

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt*	½	0,1426	31,03	
2	100	„	½	0,0170	3,70	α 37,01
3	100	„	½	0,0105	2,28	
4	100	heiß	¾	0,2077	45,19	β 46,82
5	100	„	½	0,0075	1,63	
6	Rückstand			0,0743	16,17	γ 16,17
			Summe:	0,4596		

Eine Mitfällung von α-Ni·S unterbleibt aber vollständig, wenn die Tartratlösung, die kein Hydroxyd mehr fallen läßt, mit Essigsäure und Natriumacetat versetzt wird, d. h. wenn auch die S''-Konzentration noch verringert wird. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tabelle 41 enthalten. Die Fällung geschah mit Schwefelwasserstoff in der Kälte und setzte mit einer erheblichen Verspätung ein. Das Sulfid, das sich gut absetzte, wurde filtriert, gewaschen und mit Salzsäure behandelt.

Tabelle 41.

Auszug 1	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
2	100	kalt*	½	0,0062	3,60	
3	100	„	½	0,0053	3,08	β 66,72
4	100	heiß	½	0,0989	57,43	
5	100	„	½	0,0045	2,61	
6	Rückstand			0,0573	33,28	γ 33,28
			Summe:	0,1722		

In mineralsauren Nickellösungen wird eine Konzentration der Säure von wenig über 0,01 normal genügen, um das Ionenprodukt unterhalb des Löslichkeitsproduktes des α-NiS zu erhalten.

Natürlich kann das β-NiS auch bei höheren beiderseitigen Konzentrationen, die zur Fällung von α-Sulfid hinreichend sind, entstehen und entsteht auch

* Im Vakuum.

tatsächlich nebenher, denn bei allen früheren Präparaten war neben α-Sulfid auch β-Sulfid, freilich in sehr wechselnden Mengen, vorhanden. Da aber anscheinend die Bildungsgeschwindigkeit von α-NiS bedeutend größer ist als die des β-NiS, wird dort in erster Linie α-NiS fallen.

Das γ-Ni S kann auch unter Bedingungen ausfallen, bei denen sowohl die Bildung des α- wie des β-Sulfids unmöglich ist, wie es zum Beispiel bei Anwendung einer an Salzsäure 0,2 normalen Nickelchloridlösung tatsächlich der Fall ist. Ein aus dieser, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung im geschlossenen Gefäß nach A. Thiel[20]) gefälltes Präparat erwies sich als aus reinem γ-NiS bestehend. Aus siedender 2n-Essigsäure, die mit Nickelacetat versetzt wird, fällt hingegen hauptsächlich β-NiS aus, wie bereits erwähnt (S. 58). Nebenbei wird γ-NiS selbstverständlich auch dann entstehen können, wenn auch die Bildung von α- und β-NiS möglich ist. Tatsächlich ist auch in allen Präparaten stets γ-NiS mitenthalten. Daß es dort fast überall nur in untergeordnetem Maße auftritt, ist wohl so zu erklären, daß seine Bildung sich noch langsamer vollzieht als die des β-NiS.

b) Erreichung des Gleichgewichtszustandes bei der Auflösung und Fällung von β- und γ-Sulfid. Fällungsverzögerung.

Obgleich es bei der Auflösung von β- wie vom γ-NiS zu typischen Gleichgewichten kommt, was aus der Konstanz der beim fortgesetzten Behandeln mit 2n-Salzsäure [in Tab. 10 Auszug 3 (15 Std. lang) $\frac{3{,}4 \text{ mg Nickel}}{100 \text{ ccm}}$; Tab. 15, Auszug 4 (15 Std. lang) $\frac{4{,}0 \text{ mg Nickel}}{100 \text{ ccm}}$ usw. [21])] sich einstellenden Konzentrationen an Nickelsalz hervorgeht, werden dennoch diese Gleichgewichte beim Fällen von sauren Lösungen nicht erreicht. So führte z. B. ein Versuch, aus an Salzsäure zweifach normaler Nickelchloridlösung das Sulfid zu fällen, bei einer Versuchsdauer von 72 Stunden im dauernden Schwefelwasserstoffstrom zu einem negativen Resul-

[20]) Sitzungsberichte der Medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Münster i. W.; Sitzung vom 13. Dez. 1910.

[21]) Siehe Seite 38 und 39.

tat. Selbst bei Gegenwart von Bodenkörper war keine Fällung von β-NiS, welches unter diesen Bedingungen hätte fallen sollen, möglich. Ebenso erfolglos waren Versuche, γ-NiS bei Siedetemperatur gleichfalls im dauernden Schwefelwasserstoffstrom aus derselben Lösung zu fällen, sogar bei Gegenwart von Bodenkörper. Der Versuch wurde auf eine Zeit von 62 Stunden ausgedehnt.

Aus nicht so stark, aber dennoch relativ stark saurer Nickelsalzlösung kommt, wenn man sie, mit H_2S gesättigt, erhitzt, ziemlich rasch krystallinisches Sulfid heraus.[22]) Ein solches Präparat erwies sich, wie schon oben erwähnt, als reines γ-NiS. Dies ist also eine Methode zur Gewinnung dieser Modifikation in reinem Zustande.

Auch Baubigny's[23]) NiS-Fällungen aus sauren Lösungen bei 100° werden also aus γ-NiS bestanden haben.

Aus schwächer sauren Lösungen haben Thiel und Ohl[24]) Nickelsulfid auch bei gewöhnlicher Temperatur und mit mäßigen Schwefelwasserstoffkonzentrationen fällen können. Letztere Autoren haben ihre Versuche weiter ausgedehnt und gezeigt, daß das Sulfid mit einer Verspätung ausfällt, die von den Konzentrationsverhältnissen des Nickelsalzes, Schwefelwasserstoffs und der Säure sehr stark abhängig ist, und daß mit jeder Aenderung der Konzentration einer dieser Komponenten eine gesetzmäßige Aenderung der Verspätung erfolgt. Thiel und Ohl haben die Ursache für diese Verspätung in einem Sekundärprozeß erblickt. Sie nehmen an, daß sich in der Lösung zunächst ungespaltenes NiS in echter Lösung bildet, welches sich dann sekundär in die schwerlösliche Form umwandelt. Dieser Sekundärprozeß wäre dann als eine typische Zeitreaktion anzusehen; diese ist natürlich abhängig von der Konzentration des primär gebildeten löslichen Sulfids, die ihrerseits von den Konzentrationsverhältnissen des Ni" und S" abhängt. Mit derselben Annahme erklären Thiel und Ohl

[22]) A. Thiel, Sitzungsberichte der Medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Münster i. W.; Sitzung vom 13. Dez. 1910.

[23]) Comptes rend. **95**, 34 (1882).

[24]) Z. f. anorg. Chem. **61**, 404 (1909).

die bei stark ammoniakalischen Lösungen gleichfalls beobachtete Verspätung. Den Sekundärprozeß fassen sie als eine Polymerisation auf.

Diese Auffassung erhält durch die vorliegende Arbeit insofern eine Stütze, als einmal die Existenz verschiedener Sulfide bewiesen und andererseits der Nachweis erbracht worden ist, daß die verschiedenen Sulfide nur aus Nickel und Schwefel bestehen. An anderer Stelle[25]) macht A. Thiel zwei weitere Annahmen zur Erklärung der verspäteten Ausscheidung des Nickelsulfids. Nach der einen könnte der Sekundärprozeß in einer Dehydratation bestehen, wenn dem sich primär bildenden löslichen Sulfid überhaupt eine hydratische Formel zukäme. Nachdem in vorliegender Arbeit mit ziemlicher Sicherheit festgestellt worden ist, daß das α-NiS kein Hydrat ist, kommt diese Annahme somit in Wegfall.

Dagegen scheint die weitere Annahme, daß die Verspätung bei der Fällung von Nickelsulfid durch die Bildung des Polymeren — wofür Thiel das schwerlösliche Sulfid hält — direkt aus den Ionen zu erklären sei, nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit den Vorzug vor der obengenannten Auffassung zu verdienen, wonach die schwerlösliche Form (wir wissen jetzt, daß es deren zwei gibt) aus dem ungespaltenen leichtlöslichen NiS durch Polymerisation entstehen soll.

Denn wenn sich das monomere (α-) Ni S in ungespaltenem Zustande polymerisiert, ist nicht einzusehen, warum die Umwandlung im trockenen Zustande und selbst unter Wasser so überaus langsam (wenn überhaupt!) vor sich geht.

Es hat vielmehr den Anschein, als ob sich die Umwandlung nur durch die Lösung hindurch vollziehen könnte und zwar unter starker katalytischer Beschleunigung durch Wasserstoffion. Das würde aber mehr für eine Bildung des Polymeren direkt aus den Ionen sprechen, für die A. Thiel[26]) die Gleichung

$$x\ Ni^{\cdot\cdot} + x\ S^{''} \longrightarrow (Ni\ S)_x$$

gibt.

[25]) [26]) Sitzungsberichte der Medizinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Münster i. W.; Sitzung vom 13. Dez. 1910.

Ein solcher Reaktionsmechanismus würde es auch verständlich erscheinen lassen, daß die Polymerisation sehr stark verlangsamt wird, wenn die Konzentrationen von Ni" und S" klein werden, und zwar in umso höherem Maße, je größer der Koeffizient x ist (beim γ-NiS vermutlich noch größer als beim β-NiS). So erklärt sich wohl auch die Verspätung, welche die Fällung zeigt, wenn das Ionenprodukt [Ni"] . [S"] das Löslichkeitsprodukt des α-Ni S nicht erreicht, diejenigen der Polymeren aber (selbst stark) überschreitet: damit die Polymeren ausfallen können, müssen sie sich erst durch eine chemische Reaktion bilden, und das erfordert meßbare Zeit und dauert umso länger, je geringer die Ueberchreitung des Löslichkeitsproduktes des betreffenden Polymeren ist.

Wird das Löslichkeitsprodukt jedoch auch für α-Ni S weit überschritten, so wird vorwiegend das sich rasch bildende α-Ni S ausfallen. Die Bildung der Polymeren im obigen Sinn kann und muß aber nebenher erfolgen; ihre Menge wird nur wegen der geringeren Bildungsgeschwindigkeit hinter der des α-Ni S zurückbleiben.

Die Auffassung von Thiel und Ohl[27]), daß die braunen Lösungen kolloide Lösungen nur des schwerlöslichen Sulfids seien, läßt sich in dieser Form nicht aufrecht erhalten. Es ist schwierig, die braunen Lösungen zu analysieren, da sie sehr wenig Sulfid enthalten, und andererseits die Löslichkeit des β-NiS einen Wert erreicht, der ein genaues Erkennen der Sachlage fast unmöglich macht. Man kann indessen eine kolloide Lösung von Nickelsulfid erhalten, die weit größere Mengen davon enthält, wenn man eine alkalische stark tartrathaltige Nickellösung mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die Braunfärbung tritt mit großer Verspätung ein. Eine auf diese Weise erhaltene völlig kolloide Lösung — sie ließ sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, durch einen Goochtiegel filtrieren - wurde nach ca. 24 stündigem Stehen mit Salzsäure gefällt, und der ausfallende Niederschlag sofort abfiltriert, gewaschen und analysiert. Das vorherige Ausfällen und Filtrieren sollte verhindern, daß durch etwa noch nicht umgesetztes Nickelsalz eine Trübung der Erscheinung eintrat. Die Ergebnisse der Analyse gibt Tabelle 42 wieder.

[27]) Z. f. anorg. Chem. **61**, 397 (1909).

Tabelle 42 .

Auszug Nr.	HCl ccm	Temp.	Zeit Std.	Gelöstes g	Nickel %	Anteile der 3 Sulfide %
1	100	kalt*	½	0,0143	42,44	α 42,44
2	100	„	½	0,0046	13,65	β 40,65
3	100	heiß	5/6	0,0091	27,00	
4	Rückstand			0,0057	16,91	γ 16,91
			Summe:	0,0337		

Es hat somit den Anschein, als ob von allen drei Sulfiden kolloide Lösungen existieren; denn durch den Salzsäurezusatz kann unmöglich Sulfid gefällt werden, das nicht schon fertig gebildet und kolloid gelöst vorhanden war.

Schließlich sei noch auf die Erscheinung der Verfärbung von ursprünglich klaren Nickelsulfidfiltraten eingegangen. Thiel und Ohl erklären diese Erscheinung durch die Polymerisation. Das Filtrat ist an leichtlöslichem Sulfid gerade gesättigt; aus diesem bildet sich dann das schwerlösliche Sulfid durch Polymerisation, welche Reaktion als Zeitreaktion mit der erwähnten Verspätung einsetzt. Demnach wäre hier die auftretende kolloide Lösung eine solche der schwererlöslichen Sulfide (β- oder γ-Ni S). Andererseits ist es angesichts der Leichtoxydierbarkeit des α-Ni S auch wohl möglich, daß auf dem Filter eine geringe Oxydation — diese ist schwer zu vermeiden — stattfindet und hierdurch Spuren von Nickelsalz ins Filtrat gelangen. Bei einer sehr geringen Nickelionkonzentration — S'' ist natürlich im Filtrat vorhanden — tritt die Fällung verspätet ein, wie Thiel und Ohl gezeigt haben. Vielleicht wirken auch beide Erscheinungen nebeneinander.

In der vorliegenden Arbeit ist wohl der Nachweis erbracht worden, daß das Nickelsulfid in drei Formen äußerst verschiedener Löslichkeit existiert. Eine derartige Verschiedenheit ist durch bloße Oberflächenverkleinerung (Alterung) kaum zu erklären, während das bei dem in der Löslichkeit sich ungleich näher stehenden α- und β-Zn S wohl möglich ist. Es bleibt somit als wahrscheinlichste Erklärung die Annahme,

* Im Vakuum.

daß beim Nickelsulfid chemische Verschiedenheiten vorliegen (Polymerie), vielleicht außerdem auch noch durch den Einluß amorphen Zustandes beim α-Ni S (?) modifiziert.

Sichere Anhaltspunkte für die Art der chemischen Verschiedenheit beizubringen und das dynamische Bild der Umwandlung zu verfolgen, lag außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Diese Aufgabe sowie die Feststellung der Lösungsgleichgewichte und die Verfolgung ihrer Einstellung müssen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

VI. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Es existiert tatsächlich eine in starken Mineralsäuren bis zur Konzentration von etwa 0,01n $H^{\cdot}$ herab leichtlösliche Modifikation des Nickelsulfids (α-NiS), die sich durch ihre Leichtoxydierbarkeit auszeichnet.
2. Neben dieser existieren zwei sehr viel schwerer lösliche Formen, β-Ni S und γ-Ni S, von denen sich die erstere ziemlich rasch in kochender 2n-Salzsäure, die letztere aber nennenswert erst bei Zusatz von Oxydationsmitteln löst.
3. α-Ni S wandelt sich in die β- beziehungsweise γ-Form beim Behandeln mit gewissen Lösungsmitteln um; am besten geeignet ist kalte verdünnte Essigsäure. Umwandlung unter reinem Wasser oder in trocknem Zustande ist noch fraglich, zum mindesten sehr langsam.
4. Daß α-Ni S ein Hydrat sei, ist sehr unwahrscheinlich.
5. β- und γ-Ni S bilden sich dann vorherrschend oder sogar ausschließlich, wenn die Reagentien $Ni^{\cdot\cdot}$ und $S^{''}$ in sehr kleinen Konzentrationen aufeinander einwirken.
6. β-Ni S läßt sich in γ-Ni S umwandeln durch Kochen mit Essigsäure.
7. Unter den Versuchsbedingungen der analytischen Fällung entstehen a l l e drei Modifikationen nebeneinander in wechselndem Verhältnis.
8. Die Löslichkeitsabnahme frisch gefällter Niederschläge in Berührung mit Luft beruht auf einer Oxydation des Sulfids zu schwerlöslichen Verbin-

dungen, aus denen sich sekundär mit Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfid β- bzw. γ-Ni S bildet.

9. Das aus stärker sauren Lösungen in der Hitze ausfallende krystallinische Sulfid ist reines γ-Ni S.
10. Wegen der außerordentlichen Verschiedenheit in ihren Löslichkeiten kann der Unterschied zwischen den drei Modifikationen des Nickelsulfids nicht in kapillar-chemischen Verhältnissen begründet liegen. Es ist vielmehr eine wirkliche chemische Verschiedenheit anzunehmen.
11. Da die analytische Untersuchung bei allen drei Modifikationen ein auf die Formel NiS stimmendes Ergebnis hatte, besitzt die Annahme einer Polymerie die größte Wahrscheinlichkeit.
12. Letztere Annahme kann auch die Tatsache der ungewöhnlich starken Verzögerung erklären, welche die Ausscheidung von β- und namentlich von γ-Ni S aus sauren Lösungen erfährt.
13. Warum das Auflösungsphänomen trotz der großen Langsamkeit der Gegenreaktion zu einem anscheinend wohl definierten Gleichgewichte führt, ist noch nicht aufgeklärt.
14. Der Widerspruch zwischen dem Verhalten des einmal ausgefällten Nickelsulfids gegen Säuren und dem saurer Nickelsalzlösungen gegen Schwefelwasserstoff ist im wesentlichen aufgeklärt, denn:

I. ist das frisch gefällte Nickelsulfid in starker Mineralsäure wenigstens teilweise, oft sogar fast vollständig löslich;
II. scheidet sich auch aus sauren Nickelsalzlösungen schwerlösliches Sulfid ab, wenn auch mit auffallender Verzögerung, und
III. ist dieses letztere identisch mit dem Produkte, das bei geeigneter Behandlung frisch gefällten Nickelsulfids als in starken Mineralsäuren schwerlöslicher Anteil zurückbleibt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Auch an dieser Stelle möchte ich

Herrn Professor Dr. A. Thiel

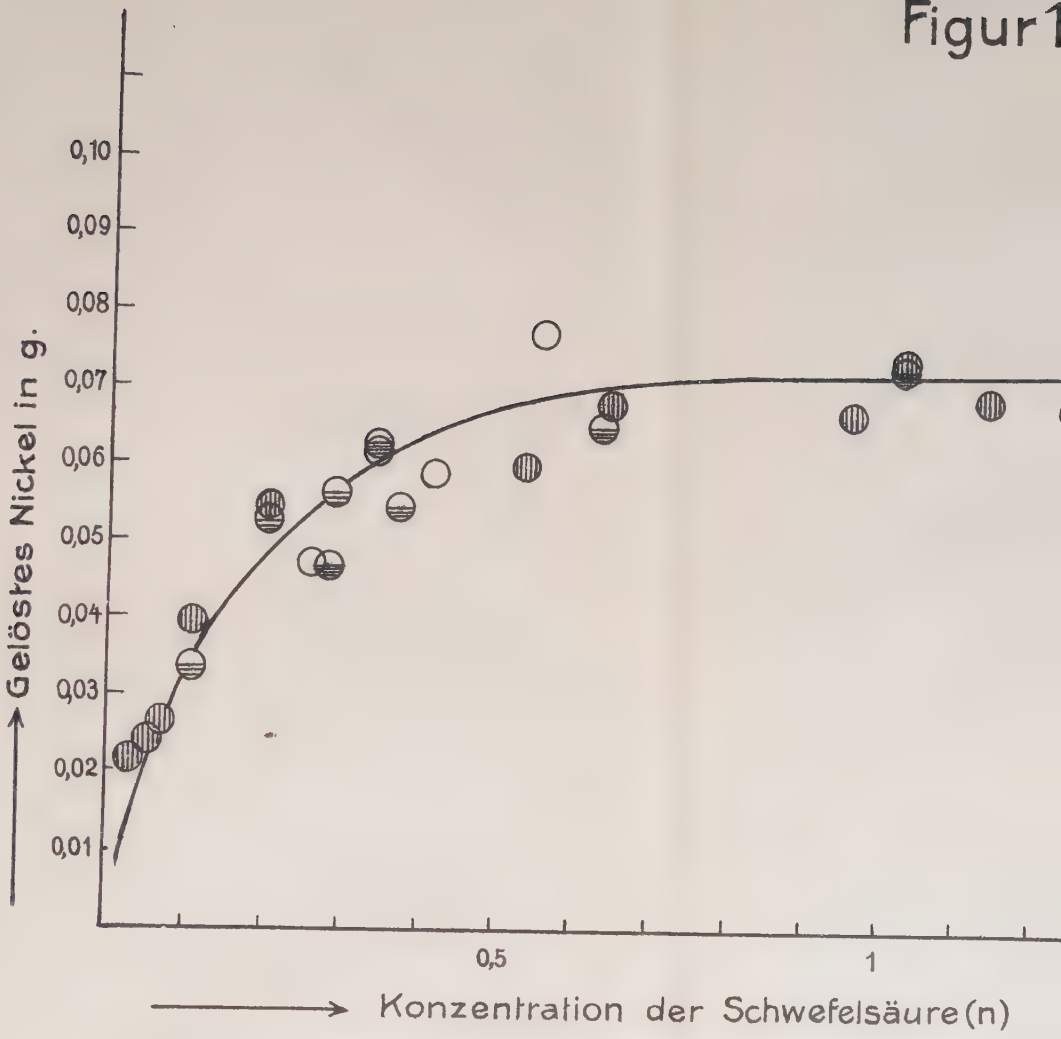
für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine aufopfernde Unterstützung mit Rat und Tat meinen herzlichsten Dank abstatten.

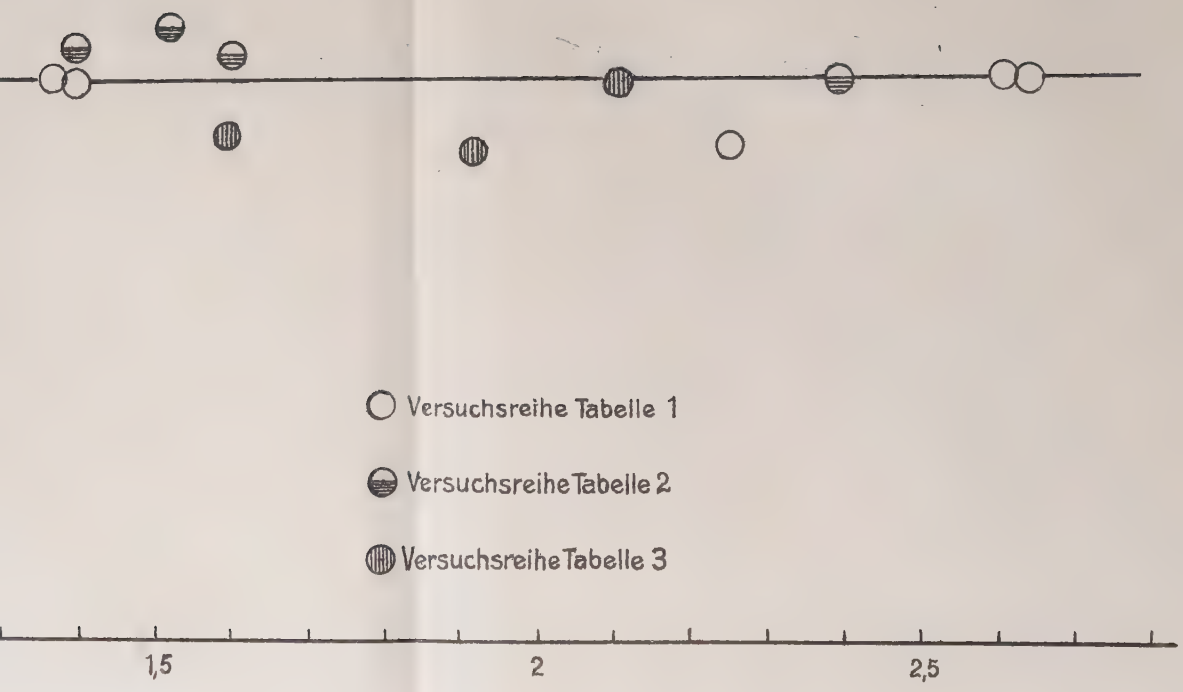
Herrn Privatdozent **Dr. F. Flade** danke ich für manchen praktischen Ratschlag bei der Ausführung der Arbeit.

Lebenslauf.

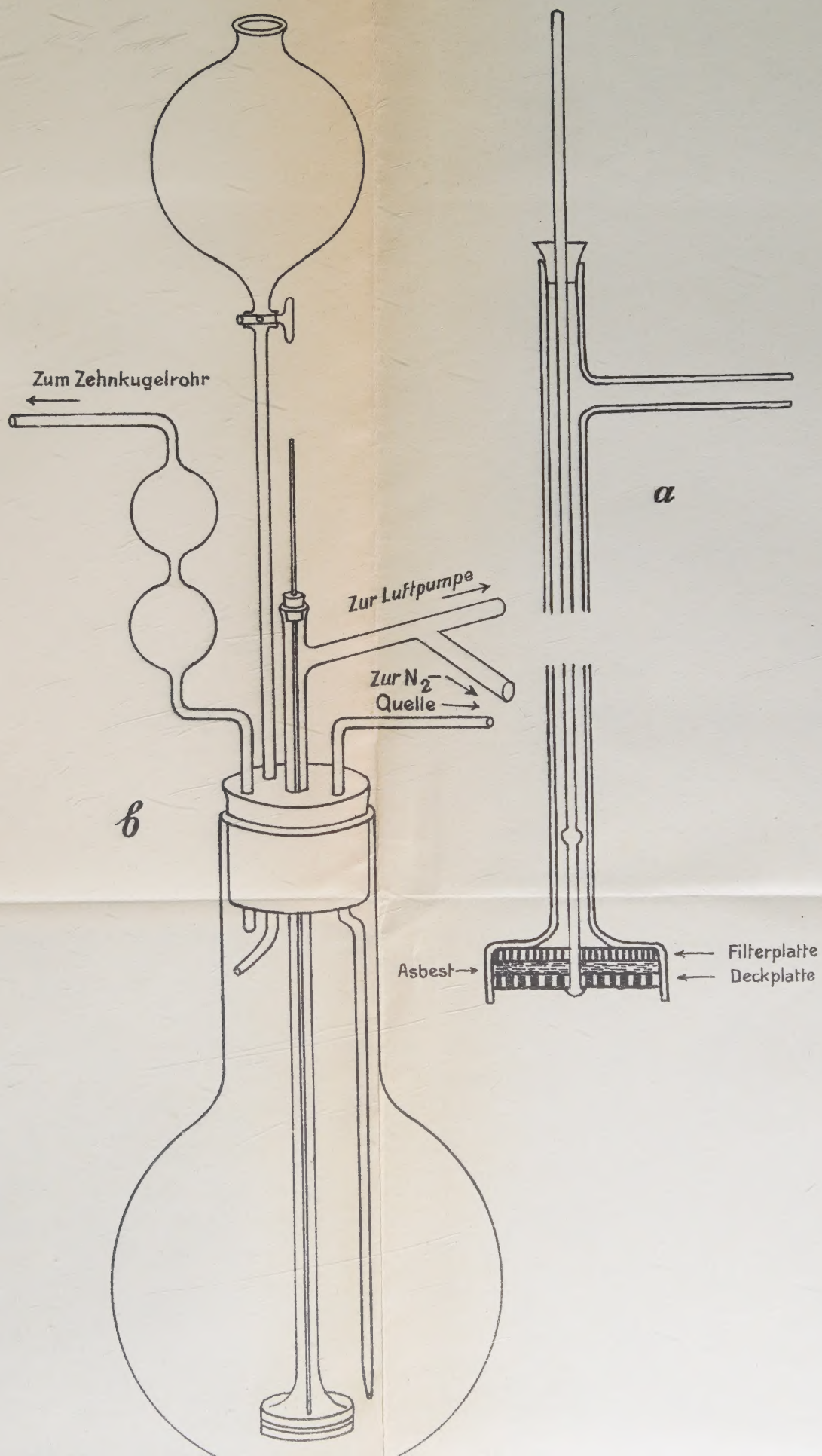
Am 11. Dezember 1889 wurde ich, Hans Geßner, als Sohn des Realgymnasial-Zeichenlehrers Gustav Geßner und seiner Ehefrau Clara, geb. Ecke, in Elberfeld geboren. Ich bin lutherischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger. Ostern 1900 trat ich in die Sexta des städtischen Realgymnasiums zu Elberfeld ein, das ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Nationalökonomie und Naturwissenschaften, insbesondere Chemie zu studieren. Nachdem ich bis Ende des S. S. 1910 die Universität Göttingen und im W. S. 1910/11 die Universität Münster besucht hatte, bezog ich im S. S. 1911 die Universität Marburg. Den anorganischen Teil des Verbandsexamens bestand ich am 21. Juli 1910, den organischen Teil am 24. Februar 1911. Im S. S. 1911 war ich Hülfsassistent am chemischen Institut der Universität Marburg. Das Examen rigorosum bestand ich am 9. Juli 1913 zu Marburg.

Figur 1


0,10
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
Gelöstes Nickel in g.
0,5
1
Konzentration der Schwefelsäure (n)


Versuchsreihe Tabelle 1
Versuchsreihe Tabelle 2
Versuchsreihe Tabelle 3
1,5
2
2,5

Figur 2.


Zum Zehnkugelrohr
Zur Luftpumpe
Zur N_2-Quelle
b
a
Asbest
Filterplatte
Deckplatte